

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	54 (1963)
Heft:	6
Rubrik:	Bericht über die 75. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 13. und 14. September 1963 in Romanshorn = Compte-rendu de la 75e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 13 et 14 septembre 1963 à Romanshorn

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

**TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE**

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 19.— per Jahrgang (Ausland Fr. 24.—)	Preis einzelner Hefte Fr. 3.50 (Ausland Fr. 4.50)
Suisse fr. 19.— par année (étranger fr. 24.—)	Prix des fascicules fr. 3.50 (étranger fr. 4.50)

BAND – VOL. 54

1963

HEFT – FASC. 6

**Bericht über die 75. Jahresversammlung
der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte
Chemie**

am 13. und 14. September 1963 in Romanshorn

**Compte-rendu de la 75^e Assemblée annuelle
de la Société suisse de chimie analytique et appliquée**

les 13 et 14 septembre 1963 à Romanshorn

Teilnehmer - Participants

A. Gäste – Invités

Vizegemeindeammann *A. Müller*, Romanshorn
Prof. Dr. *K. Bergner*, Stuttgart
Prof. Dr. *F. Bucci*, Rom
Herr und Frau Prof. Dr. *R. Casares*, Madrid
Prof. Dr. *A. Castille*, Louvain
Herr und Frau Prof. Dr. *F. Gabel*, Bad Godesberg
Herr und Frau Dr. *V. Jans*, Paris
W. Kübler, St. Gallen
H. Krombach, Luxembourg

Dr. *E. Lenherr*, Zürich
Eidg. Weinhandelskommission
Dr. *M. Ney*, Metz
J. Ruffy
Eidg. Gesundheitsamt Bern, Delegierter des Bundesrates
Prof. Dr. *L. Schmid*, Wien
Prof. Dr. *E. Schumacher*, Zürich
Dr. *O. Thomann*, Zürich
Herr und Frau Direktor *E. Wyß*, Horn
Herr und Frau *J. Vollaire-Salva* und Tochter, Paris
Herr und Frau *R. Souverain*, Paris

B. Ehrenmitglieder - Membres d'honneur

Herr und Frau Prof. Dr. *L. Chardonnens*
Herr und Frau Prof. Dr. *O. Högl*
Herr und Frau *R. Jungkunz*

C. 128 Einzel- und Kollektivmitglieder – 128 membres individuels et collectifs

64 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme geehrt.

Nachdem unsere Gesellschaft schon zweimal in Frauenfeld getagt hat, war es für uns eine große Freude, diesmal zwei schöne Tage in Romanshorn verbringen zu dürfen. Wir sind dankbar für den gastlichen Empfang, den uns dieses Jahr der Kanton Thurgau an den lieblichen Ufern des Bodensees bereitet hat. Der Sonnenschein, der die Morgen Nebel zum Verschwinden brachte, sowie der Fahnenschmuck von Romanshorn gaben dem Anlaß ein festliches Gepräge.

Im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Teiles der Tagung stand der anregende Hauptvortrag von Prof. Dr. *E. Schumacher*, Direktor des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität Zürich, der uns einen schönen Überblick über die Möglichkeiten gab, welche der Einsatz der Massenspektrometrie dem Analytiker bietet. Als weiterer Gastreferent berichtete Herr *W. Kübler*, EMPA, St. Gallen, über die Analyse der Phosphate. Leider war es ihm aus zeitlichen Gründen nur möglich, einen seiner Filme über diese Untersuchungen vorzuführen. Im übrigen folgten 9 Kurzreferate unserer Mitglieder. Allen Referenten sei an dieser Stelle für ihre Beiträge bestens gedankt.

Unser Dank gilt vor allem auch dem Regierungsrat des Kantons Thurgau und dem Gemeinderat von Romanshorn sowie den nachfolgend aufgeführten Spendern für ihre Unterstützung und großzügigen Gaben:

Bioforce AG, Roggwil
Conservernfabrik Tobler & Co., AG, Bischofszell
Hügli Nährmittel AG, Arbon
Meyerhans & Co., AG, Weinfelden
Milchpulverfabrik Sulgen

Adolf Montag AG, Islikon
OBI Obstverwertungsgenossenschaft Bischofszell
OBI-Pektin AG, Bischofszell
Obstverwertungsgenossenschaft Egnach
Obstverwertung Schloß Gachnang, Gebr. Müller AG, Gachnang
Obstverwertungsgenossenschaft Horn
Radix AG, Steinebrunn
SAIS Öl- und Fettwerke, Horn
Schokoladefabrik Bernrain AG, Kreuzlingen-Bernrain
Fa. A. Sutter, chem.-techn. Produkte, Münchwilen

Am Freitagvormittag folgten über 130 Mitglieder und Damen der Einladung der Direktion der *SAIS Öl- und Fettwerke* in Horn zur Besichtigung ihres Betriebes. Beim nachfolgenden, von der Firma offerierten Mittagessen sprach Dr. *Potterat* der Direktion der SAIS, insbesondere Herrn Dir. *E. Wyß* den Dank unserer Gesellschaft für die erwiesene Gastfreundlichkeit aus.

Die Damen besuchten am Freitagnachmittag unter Führung von Frau Dr. *Henzi* die Insel Mainau.

1. Sitzung - 1^{ère} séance

Freitag, den 13. September 1963, im kleinen Saal des Hotels Bodan, Romanshorn

14.15 Uhr eröffnet Dr. *Potterat* den geschäftlichen Teil der Jahresversammlung mit folgenden Begrüßungsworten:

Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

L'an passé nous avons fêté à Interlaken, au cœur de la Suisse, le 75^{ème} anniversaire de notre Société, sous la présidence émérite de notre ami *Edi Jaag*. Mais ce n'était toutefois que la 74^{ème} assemblée annuelle!

Aujourd'hui nous sommes réunis en bordure de notre pays, presqu'à l'extrême frontière, dans ce beau pays de Thurgovie. C'est il y a tantôt 25 ans, en 1938, que notre Société s'est réunie la dernière fois dans ce canton, et certains se souviendront encore sûrement de l'assemblée de Frauenfeld. Aussi avons-nous accepté avec plaisir l'invitation de notre collègue, M. le Dr *Max Henzi*, de tenir nos assises dans cette belle région. Je tiens d'ores et déjà à lui adresser mes plus vifs remerciements pour la peine qu'il a eue et j'espère que la réussite de cette assemblée sera la meilleure récompense de ses efforts.

Je constate avec satisfaction que vous êtes venus nombreux de tous les coins de Suisse et d'Europe. Aussi permettez-moi d'adresser à tous les sincères salutations de notre comité. A tous aussi je souhaite la plus cordiale bienvenue, tout spécialement à nos hôtes étrangers, que je me ferai un plaisir particulier de saluer personnellement ce soir au banquet.

Sur ce je déclare ouverte la 75^{ème} assemblée de la Société suisse de chimie analytique et appliquée.

Rapport annuel 1962/63

Le procès-verbal de la 74^{ème} assemblée annuelle a paru dans le fasc. No 6 du volume 53 des «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène». Jusqu'à ce jour aucune remarque y relative n'a été introduite auprès du comité et de ce fait le procès-verbal est accepté. Je tiens à adresser nos vifs remerciements au Prof. Schürch pour l'excellent travail qu'il a fourni.

Mouvement des membres

L'année qui vient de s'écouler a été particulièrement cruelle puisque nous avons à déplorer la perte d'un membre d'honneur, de 3 membres libres et de 3 membres individuels dont deux dans la fleur de l'âge.

Nécrologie

Dr. Karl Wiß (1882—1962)

Kurz nach der letzten Jahresversammlung erhielten wir die Nachricht von dem am 15. September 1962 erfolgten Hinschied des Herrn Dr. Karl Wiß, alt Kantonschemiker in Aarau. Der Verstorbene war Mitglied unserer Gesellschaft seit 1911.

1882 in Baden geboren, wo er seine Vorschulen durchlief, studierte der Verstorbene an der Eidg. Technischen Hochschule und an der Universität Genf, wo er alsdann doktorierte. Lange Jahre hindurch war er in der Privatwirtschaft tätig. Im Jahre 1924 wurde er zum Kantonschemiker des Standes Aargau ernannt. Diesen Posten versah er bis zu seiner Pensionierung im Jahre 1950.

Dr. Karl Wiß hat es verstanden, sich neben seiner amtlichen Tätigkeit noch der Wissenschaft zu widmen und das Resultat seiner Arbeit in zahlreichen Publikationen niederzulegen. Dank seinen Kenntnissen wurde er auch in vielen Kommissionen, so u. a. in der Lebensmittelbuchkommission, sowie in der Schweiz. Milchkommission zur Mitarbeit beigezogen. Während 12 Jahren stand er zudem dem Verband der Kantons- und Stadtchemiker als Präsident vor.

Seit seiner Pensionierung wurde es um Dr. Karl Wiß immer stiller; er zog sich nach und nach zurück, und nun ist sein Leben erloschen. Wir verlieren mit ihm einen lieben Kollegen, den wir stets in guter Erinnerung behalten werden.

Le Dr. Charles Fauconnet (1877—1962)

Deux mois plus tard, le 15 novembre 1962, s'éteignait après deux jours de maladie seulement, notre membre d'honneur le Dr Charles Fauconnet ancien directeur du Service fédéral de l'hygiène publique.

C'est le 18 août 1877 qu'il naquit à Prangins. Il fit ses études à l'Université de Genève et à celle de Berne. En 1904, il obtenait le diplôme fédéral et le titre de docteur en médecine.

Après avoir été l'assistant de Sahli et accompli des stages auprès de quelques grands maîtres allemands, il vint s'installer à Nyon où jusqu'en 1928, il exerça son art pour le plus grand profit des malades à qui il n'apportait pas seulement le secours de sa science scrupuleuse mais encore un réconfort moral tel que très vite il devint un médecin populaire et dont le souvenir est resté vivace dans la région de Nyon.

Appelé au Service fédéral de l'hygiène publique à Berne, il y assuma d'abord les fonction d'adjoint, puis en prit la direction peu d'années après.

On sait l'utile activité qu'il déploya à ce poste particulièrement délicat, activité qui le conduisit à assumer le secrétariat de la Ligue suisse contre la tuberculose, dont la mission était alors de toute première importance et à présider l'Association de technique sanitaire.

Il devait assumer bien d'autres charges avec partout un égal dévouement et la plus bienveillante autorité.

Il voua entre autre à notre Société une grande sympathie et prit une part active à son développement. Jamais il ne ménagea sa peine quand il s'agissait de soutenir la Société dans ses efforts. En remerciement de son appui moral et réel, la société le nomma membre d'honneur en 1940.

Quand sonna l'heure de la retraite, c'est à Genève où il avait un frère médecin et ses enfants dont un fils également médecin, qu'il vint se fixer.

Nous garderons de cet homme de grande valeur un souvenir reconnaissant et fidèle.

Dr. Albert Widmer
(1880—1963)

Am 7. März 1963 verstarb im 83. Lebensjahr Dr. A. Widmer an den Folgen eines Schlaganfalles. Unserer Gesellschaft gehörte der Verstorbene seit 1909 an; er war das viertälteste Freimittglied.

Nach Abschluß seines Chemiestudiums und der Erlangung des Diploms eines Lebensmittel-Chemikers amtete Dr. Widmer während einiger Jahre als Adjunkt des Kantonschemikers und gleichzeitig als Lebensmittelinspektor im Kanton Solothurn. Nach dem Rücktritt des zum Zürcher Kantonschemiker berufenen Prof. Dr. W. I. Baragiola wurde der Verstorbene zum Chef der damaligen chemischen Abteilung der Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil ernannt. Während 27 Jahren, bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1945, oblag er mit der ganzen Dynamik seiner Persönlichkeit vielfältigen Forschungen und Studien auf dem Gebiete der Kernobst- und Traubenverwertung.

Als regelmäßiger Besucher war er an den Jahresversammlungen unserer Gesellschaft anzutreffen. Wiederholt bereichtete er die Tagungen durch Referate über Arbeiten aus dem ihm besonders ans Herz gewachsenen Gebiet der gärungslosen Obstverwertung.

Auch nach seinem Weggang von der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil kannte sein reger Geist keine Ruhe. Weiterhin beschäftigten ihn Probleme der Obstverwertung; mit großem Interesse verfolgte er auch die Weiterführung der von ihm begonnenen Arbeiten durch seine Nachfolger bis in die letzten Lebensjahre.

Unsere Gesellschaft trauert um den Verlust eines vielseitigen und erfolgreichen Lebensmittelchemikers und um einen lieben Freund. Mögen die ihm eigene Energie und Tatkraft und seine unermüdliche Einsatzbereitschaft für den Dienst an einer guten Sache der jungen Generation ein nachahmungswertes Beispiel sein.

Dr. Ulrich Weidmann
(1884—1963)

Am 10. März 1963 starb in Köniz unser Freimitglied, Herr Dr. *Ulrich Weidmann*, im Alter von 79 Jahren. Er war Mitglied unserer Gesellschaft seit 1912.

Der Verstorbene ist im Jahre 1909 nach Abschluß seiner Studien in die Anstalt Liebefeld eingetreten, bei der er vorher schon verschiedentlich als Student aushilfsweise im Dienst gestanden ist. In der Folge hat er sich insbesondere als Futtermittelexperte spezialisiert, wobei ihm an der Förderung der Futtermittelqualität besonders gelegen war. Dabei war er immer bestrebt, nebst den mehr subjektiven Beurteilungsmethoden objektive Maßstäbe zu erhalten und die Untersuchungsmethoden auszubauen. Daraus ergab sich eine fruchtbare Forschungsarbeit. Davon zeugen verschiedene im Rahmen unserer Gesellschaft gehaltene vielbeachtete Vorträge.

In der letzten Periode seiner Amtstätigkeit galt das Interesse des Verstorbenen mehr und mehr dem Mischfutter, den Futtermittelzusätzen und den Futtermittelspezialitäten.

Mit Herrn Dr. *Weidmann* ist ein lieber, grundgütiger Mensch von uns geschieden, der in unserem Kreise viele Freunde besaß.

Dr. Fritz Gerber
(1901—1963)

Mitte März erreichte uns die dritte Trauerbotschaft dieses Monats: Dr. *Fritz Gerber*, unser Mitglied seit 1948, ist nach schwerer Krankheit im 62. Lebensjahr verschieden.

Dr. *Fritz Gerber* wurde in Bern geboren, wo er auch die Schulen besuchte. Nach seinen Studien, die er am Technikum Burgdorf und an der Universität Bern absolvierte, übernahm er zuerst die technische Leitung einer Schachtelekfäfabrik. Die besten Jahre seines Lebens verbrachte er aber als Gerichtschemiker am gerichtlich-medizinischen Institut der Universität Bern. Er hat zum Ausbau dieses Institutes maßgebend beigetragen und war bei den zivilen und Gerichtsbehörden als umsichtiger Experte hoch geschätzt. Während dem Aktivdienst stand er als technischer Offizier dem Laboratorium des Spionageabwehrdienstes vor. Die militärischen Amtsstellen und besonders General Guisan ehrten den Verstorbenen durch ihr Vertrauen und ihre volle Anerkennung seiner wertvollen Dienste.

Neben dieser großen und vielseitigen beruflichen Tätigkeit fand Dr. *Fritz Gerber* willkommene Entspannung in der Natur. Jahrelang gehörte er dem Vorstand des Schweizerischen Bundes für Naturschutz und dem Vorstand der ALA, (Gesellschaft für Vogelkunde und Vogelschutz) an.

Dr. *Fritz Gerber* war ein bescheidener und lieber Mensch, den wir alle vermissen und in guter Erinnerung behalten werden.

Dr. Ferdinand Furrer

Am 20. Juli 1963 verlor bei einem tragischen Bootsunfall Herr Dr. *Ferdinand Furrer* das Leben. Er war unser Mitglied seit 1958 und wurde uns in der Blüte der Jahre mitten aus seiner unermüdlichen Tätigkeit entrissen. Unsere Bitte, uns einen Nekrolog zu übermitteln, blieb unbeantwortet. Dem jungen Kameraden werden wir ein ehrendes Andenken bewahren.

Karl Biefer (1924—1963)

Am 29. Juli dieses Jahres wollte es das Schicksal, daß gerade unser junger Freund, Herr *Karl Biefer*, der sich so sehr auf unsere heurige Jahresversammlung gefreut hatte, vom Tode ereilt wurde. Als Mitglied unserer Gesellschaft seit 1954 war es ihm besonders daran gelegen, an der Organisation unserer Jahresversammlung mitwirken zu können.

Herr *Karl Biefer* ist am 1. August 1924 geboren. Er besuchte in Arbon die Primar- und Sekundarschule und absolvierte anschließend eine Laborantenlehre an der Kantonsschule St. Gallen. Nach einem halbjährigen England-Aufenthalt begann er das Studium am Technikum Burgdorf, das er als Diplom-Chemiker beendete. Anschließend war er während 8 Monaten Assistent von Herrn Prof. Dr. Enz an der Kantonsschule St. Gallen und hierauf während 8 Jahren als Chemiker beim VSK, Basel, tätig. Am 1. November 1956 trat er bei der Firma Sais als Chemiker ein, wo er zunächst als Betriebsleiter für die Führung der wichtigsten Fabrikationsabteilungen verantwortlich war.

Im Jahre 1960 wurde Herr *Biefer* zum Direktions-Assistenten und zum Leiter der Speiseöl- und Speisefettabfüllerei ernannt.

Mit viel Geschick und Einfühlungsvermögen hat er sich seinen Aufgaben gewidmet. Er war seinen Mitarbeitern ein verständnisvoller und wohlwollender Vorgesetzter.

Nicht weniger wichtig war seine Tätigkeit als Chemiker. Sein vielseitiges Wissen und seine gründlichen Kenntnisse der Lebensmittelherstellung befähigten ihn zu Untersuchungen auf dem Gebiete der Öl- und Fettfabrikation und zur maßgebenden Beteiligung an der Entwicklung neuer Produkte und neuer Verpackungen.

Wir verlieren mit Herrn *Karl Biefer* einen lieben und tüchtigen, allseits geschätzten Kameraden und Freund, und werden sein Andenken in hohen Ehren bewahren.

Messieurs et chers collègues, je vous prie d'honorer la mémoire de nos collègues disparus en leur accordant, debout, une minute de souvenir.

En regard de ces lourdes pertes, le nombre des admissions s'est élevé durant cet exercice à 17 membres individuels et 2 membres collectifs nombre réjouissant qui prouve l'estime dont jouit notre société. Mais il est un proverbe qui dit que stationner c'est reculer, il ne faut donc pas nous reposer sur nos lauriers et je demande à tous nos collègues de redoubler d'efforts afin de recruter de nouveaux membres et de former ainsi une nouvelle génération forte et nombreuse.

Je me fais votre interprète à tous en adressant à nos nouveaux membres nos plus cordiaux souhaits de bienvenue dans notre Société. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils montrent et l'appui qu'ils nous apportent. Puissent-ils trouver parmi nous ce qu'ils attendent de nous.

Je me fais une plaisir de vous donner lecture des noms de nos nouveaux collègues:

a) membres individuels:

Prof. Dr. *R. Bach*, Zürich
Dr. *F. Buzzetti*, Binningen
F. H. Doevelaar, Reinach
Dr. *R. Egli*, La Tour de Peilz
Dr. *M. Giriodi*, Torino/Italia
A. Giroud, Lausanne
R. Maldonado, Monterrey/Mexico
Dr. *M. K. Meßmer*, Basel
J.-P. Montavon, Zürich
M. Padmoyo, Bern
W. J. Roth, Fribourg
Tb. Stäheli, Basel
B. Strahlmann, Bern
Dr. *H. Sulser*, Zollikerberg
H. Tanner, Wädenswil
Dr. *H. R. Weilenmann*, Zürich
Dr. *E. Wyler*, Zürich

b) membres collectifs:

Bioforce AG, Roggwil
Instrumentengesellschaft M. Witzthum & Co. AG, Zürich

En résumé, le nombre de nos membres s'établit comme suit:

	1963	1962
membres d'honneur	8	8
membres individuels	293	288
membres collectifs	<u>122</u>	<u>120</u>
	<u>423</u>	<u>416</u>

Parmi les membres individuels 23 sont membres libres, 249 en Suisse, 21 à l'étranger.

Le Comité a tenu 5 séances pour liquider les affaires courantes de la Société.

Une nouvelle liste des membres, arrêtée au 31 décembre 1962 a été publiée, liste qui a déjà subi de nombreuses modifications. A ce sujet j'aimerais vous demander de nous faire parvenir sans retard vos changements d'adresse. En effet, cela comporte une perte de temps pour celui qui s'en occupe et des frais inutiles pour la Société de faire des recherches que l'on pourrait facilement éviter avec un peu de bonne volonté.

- Les archives de la Société ont été triées, centralisées dans un local de l'E. P. F. et mises sous la sauvegarde de notre dévoué secrétaire.
- Ainsi que vous l'entendrez encore, la Société a publié il y a peu de temps le supplément au livre «Savons et détergents». Jusqu'à maintenant déjà un certain nombre de ces brochures a été vendu par les soins du comité. Nous vous demandons, afin que les finances de la Société ne soient pas trop gênées, de le recommander vivement auprès de vos amis et connaissances.
- L'année passée ayant vu l'élection d'un nouveau président ainsi que de deux nouveaux assesseurs, le comité, en conformité de l'art. 11 de nos statuts s'est constitué de la manière suivante:

vice-président:	<i>R. Müller</i>
caissier:	<i>L. Gisiger</i>
secrétaire:	<i>A. Schürch</i>
assesseurs:	<i>E. Jaag</i>
	<i>A. Massarotti</i>
	<i>A. Miserez</i>

- Au cours de l'année 1962/63 notre Société a été représentée à l'assemblée de la Société suisse de chimie à Bâle (*Müller*)
au cinquantenaire de la Société des Experts-chimistes de France (*Potterat*)

Kassabericht

Im Jahre 1962 betrugten die Einnahmen Fr. 17 836.97, die Ausgaben Fr. 16 627.15, so daß die Rechnung mit einem Einnahmenüberschuß von Fr. 1 209.82 abschließt.

Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1962 Fr. 24 377.90.

Nach Anhören des Berichtes der Revisoren *M. Salvisberg* und *Dr. J. Wyttensbach* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier Dr. *L. Gisiger*, unter Verdankung der ausgezeichneten Rechnungsführung, Décharge erteilt.

Dem Antrag von *J. Ruffy*, es seien für die Winterhilfe Fr. 20.– bis Fr. 50.– anstelle von Fr. 5.– einzuzahlen, wird stattgegeben.

Kommissionsberichte

Comité Suisse de la Chimie

Leider ist kein Bericht für das Jahr 1962 eingegangen.

Internationale Union für reine und angewandte Chemie

Berichterstatter: Dr. R. Morf, Basel

1. XXII. Konferenz und XIX. Internationaler Kongreß

Die wichtigsten Ereignisse im Berichtsabschnitt waren die XXII. Konferenz und der XIX. Kongreß in London anfangs Juli 1963.

- a) An der Konferenz wurde das neue Büro bestellt mit Lord Todd F. R. S., Cambridge, als Präsident.
 - b) Die neuen Statuten wurden genehmigt.
 - c) Eine enge Zusammenarbeit auf dem Gebiete des Unterrichtswesens mit der UNESCO wurde beschlossen und eine entsprechende IUPAC-Kommission «on Teaching of Chemistry» gebildet (ich erwähne meinen vorläufigen Bericht vom Juli 1963).
 - d) Auf dem Gebiet der Analytik sei auf die Zusammenarbeit IUPAC – W. H. O. mit der FAO hingewiesen, um wichtige analytische Methoden zu vereinheitlichen und universelle Gültigkeit zu erreichen.
 - e) Finnland und Indien wurden in eine höhere Kategorie als Mitgliedsländer gewählt.
 - f) Die Frage einer universellen Zentrale zur Auskunftserteilung über Toxizitäten und deren Bestimmung wird studiert.
2. Der Chemiekongreß in London war hauptsächlich auf die organische Chemie ausgerichtet mit 12 Hauptvorträgen und 250 Originalmitteilungen. In der analytischen Abteilung wurden 3 Hauptvorträge gehalten und ca. 100 Originalarbeiten verlesen. Der nächste Kongreß soll im Jahre 1965 in Moskau stattfinden, nachdem die USSR seit Gründung der IUPAC regelmäßig ihre Beiträge bezahlt und sehr oft wiederholte Einladungen an die IUPAC gerichtet hat. Aus finanziellen Erwägungen wurde beschlossen, die GV (Konferenz genannt) in Zentraleuropa abzuhalten. Genf als Tagungsort wäre in jeder Beziehung günstig.
 3. Symposia. Unmittelbar vor der XIX. Konferenz wurde in Paris ein Symposium über makromolekulare Chemie durchgeführt. Nach dem Kongreß wurde in London ein Symposium über Pestizide durchgeführt. In Dublin veranstaltete die Irische chemische Gesellschaft ein Symposium über Pilze und Hefen.
 4. *Publikationen:*
Folgende IUPAC-Publikationen sind für Sie eventuell interessant:
 - a) Maximum Allowable Concentration of Toxic Substances in Industry (1959)
 - b) Pharmaceutical Chemistry (1962)
 - c) Radioactivation Analysis (Wien) (1959)
 - d) Tables of Wavenumbers for Calibration of Spectrometers (1961)

- e) Re - use of Water in Industry (1963)
 - f) Solubility Constants of Metal Oxides etc. (1963)
 - g) Standard Methods of the Oils and Fats Division (im Druck)
5. *Veranstaltungen im Jahre 1964*
- a) Naturprodukte Symposium in Kyoto, 12.–18. April 1964
 - b) Catalyse-Kongreß in Amsterdam, 20.–25. Juli 1964
 - c) Reactivity in the Solid state, München 2.–8. August 1964.
6. Infolge vorzeitigen Ablebens des Herrn Prof. Werner Kuhn ist keine *Schweizer Vertretung* mehr im Büro der IUPAC. Es ergeht der dringende Appell an die Schweizer Chemiker sich zur aktiven Mitarbeit bei der IUPAC zur Verfügung stellen.
7. Auf Antrag von Lord Todd – und vorausgesetzt, daß eine formelle Einladung an die IUPAC erfolgt – wird die *nächste Sitzung* des Büros, der Divisionspräsidenten und der Exekutivkomitees im März 1964 in Basel stattfinden.

Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Högl, Bern

I. Band

Wie schon an der letzten Jahresversammlung berichtet, waren damals alle Manuskripte bereit und der Drucker am Werk. Die Drucklegung so schwieriger Texte großen Umfanges hat beträchtlich mehr Zeit benötigt, als dies die Druckerei zunächst annahm. Die letzten Teile des Umbruchs bis Seite 825 kamen uns erst kurz vor den Sommerferien dieses Jahres zu. Das Autoren- und Sachregister, welches in Form einer Kartothek eine große Arbeit verursacht hat, kann jetzt endgültig – mit Seitenzahlen, usw. – nachgetragen werden. Die letzten Korrekturen nehmen beträchtliche Zeit in Anspruch. Unterdessen ist die Übersetzung ins Französische gut vorwärts gekommen, wenn es auch Teile gibt, die recht große Schwierigkeiten bereiten. Nach dem Erscheinen des Buches in deutscher Sprache im Laufe des Winters wird es mindestens ein Jahr dauern, bis die Auflage in französischer Sprache herauskommt.

II. Band

Sehr erfreulich sind die Fortschritte am speziellen Teil. Wie Ihnen bekannt ist, wurden Ringbücher für den internen Gebrauch an eine Reihe von mitarbeitenden Laboratorien abgegeben zwecks Überprüfung der Methoden und Ausmerzung allfälliger Unvollkommenheiten. Diese Art des Vorgehens hat sich sehr gut bewährt. Es liegen zur Zeit Ringbücher über folgende Kapitel vor:

- Kapitel 9 Fleisch
- Kapitel 10 Fleischwaren
- Kapitel 11 Fleischkonserven
- Kapitel 12 Fleischextrakte, Bouillonpräparate
- Kapitel 13 Suppenpräparate, Speisewürzen
- Kapitel 20 Teigwaren
- Kapitel 21 Eier und Eierkonserven

- Kapitel 22 Diätetische Nährmittel
- Kapitel 23 Honig und Kunsthonig
- Kapitel 30 Wein
- Kapitel 35 Kaffee, Tee (unvollständig)
- Kapitel 36 Kakao und Schokolade
- Kapitel 41 Edulcorants artificiels
- Kapitel 45 Toxische Metalle

Mehrere andere Kapitel dürften noch im Laufe dieses Herbstes ebenfalls in Form der provisorischen Ringbücher zur Abgabe gelangen. Nachdem die Lebensmittelbuch-Kommission zum endgültigen Beschuß gelangt ist, den speziellen Teil des Lebensmittelbuches als Ringbuch herauszugeben, dürfte es relativ rasch möglich sein, diejenigen Teile des Werkes, die in der Form des provisorischen Ringbuches überprüft wurden, in den Druck zu geben und so, fortlaufend, mit der Publikation auch dieses Teiles zu beginnen. Wir sind uns bewußt, daß mit der Ringbuchform das Werk wesentlich voluminöser und auch teurer zu stehen kommt. Andererseits werden die abgeschlossenen Teile bald greifbar und anwendbar sein. Ich möchte zum Schluß nicht verfehlen, allen Mitarbeitern an diesem speziellen Teil meinen besten Dank für ihre Bemühungen um die Förderung des Werkes auszusprechen. Es war vor allem die Idee von Herrn Dr. Hadorn, die provisorischen Ringbücher einzuführen. Er hat als erster in seiner Gruppe die Ringbücher in greifbare Form gebracht, was dann die übrigen Gruppen und Unterkommissionen veranlaßte, ihrerseits nicht zurückzubleiben. In dieser Art war es möglich, wenn auch mit ziemlich großer Mühe, redaktionell ein bestimmtes Schema einzuhalten und eine gewisse Einheitlichkeit in der Darbietung des Werkes zu erreichen.

Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: O. Dönz, Chur

Aus der regen Tätigkeit der Schweizerischen Milchkommission im Berichtsjahr seien nachfolgend nur die wichtigsten zur Diskussion gestandenen Fragen erwähnt. So befaßte sich die Spezialkommission für hygienische Milchgewinnung mit dem Problem der Klärschlammverwertung bei der Grünlanddüngung vor allem in bezug auf die Verhinderung der Verschleppung pathogener Keime und Wurm-eier. Zur Stalldesinfektion wurde ein Flugblatt geschaffen.

Die sehr tätige Spezialkommission für Konsummilchversorgung behandelte einige Revisionspunkte der Vorschriften für die Bezahlung der Konsummilch nach Qualitätsmerkmalen. Ein kantonaler milchwirtschaftlicher Kontroll- und Beratungsdienst beantragte, das Verbot der Filtration der Milch beim Produzenten bei Lieferung von Konsummilch aufzuheben. Einer generellen Aufhebung konnte, wie schon in früheren Jahren, nicht zugestimmt werden. Es sollte aber in geschlossenen Gebieten, wo ausschließlich Konsummilch, bei täglich einmaliger Ablieferung, produziert wird, ferner bei Erfüllung gewisser Bedingungen eine Ausnahmewilligung erwirkt werden können.

Verschiedene Punkte der umfangreichen Traktandenliste der Spezialkommission für amtliche Kontrolle von Milch und Milchprodukten kamen auch in der

Konsummilch-Kommission zur Sprache. So stand in beiden Kommissionen im Vordergrund die Frage der Datierungen der Packungen und Flaschen mit pasteurisierten Milch, die Festlegung von Maximal-Keimzahlen für Pastmilch einerseits beim Verlassen des Erzeugerbetriebes und anderseits bei Abgabe an den Konsumenten, ferner der Keimgehalt von Milchtransportgefäß. In der amtlichen Kommission wurden weiter behandelt beim Kapitel Yoghurt, der Gehalt, die künstliche Färbung von Früchten und das Vorkommen von Hefen. Zuhanden des Eidg. Gesundheitsamtes wurde ein Antrag über die Festlegung eines Maximal-Keimgehaltes von Milchpulver formuliert. In beiden Kommissionen steht noch zur abschließenden Behandlung der Keimgehalt von Rahm, die Abgabe von Rahm an den Verbraucher ausschließlich in geschlossenen Packungen und die an Glace und Eis-crème zu stellenden gesetzlichen Qualitätsanforderungen.

In einer gemeinsamen Tagung der Spezialkommission für Ernährungsfragen und derjenigen für amtliche Kontrolle äußerten sich verschiedene kompetente Referenten des In- und Auslandes zum Thema «Milch und radioaktive Spaltprodukte: Kontrolle, Beurteilung, Beseitigung». Die interessanten Referate und die anschließende fruchtbare Diskussion ergaben viele richtungsweisende Ergebnisse für den Ausbau des Strahlenschutzes.

Die Mitarbeit der Delegierten der Schweiz. Milchkommission in Spezialkommissionen des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes war wiederum sehr intensiv. Lassen wir hier die Arbeiten in den mehr wirtschaftlichen Kommissionen beiseite und erwähnen nur die Kommission für chemische Analysenmethoden und diejenige für mikrobiologische Analysenmethoden, die im Berichtsjahr folgende Untersuchungsmethoden zur Veröffentlichung brachten und als Standardmethoden empfehlen: Standardmethode für die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Milch – für die Bestimmung der Gesamtrockenmasse von Milch – für die Bestimmung des Fettgehaltes von Magermilch – für den quantitativen Nachweis von Fremdbakterien in Butter – für die laboratoriumsmäßige Prüfung von in der Milchwirtschaft verwendeten Desinfektionsmittel.

Zu den verschiedenen Mutationen und Wahlen innerhalb der Schweiz. Milchkommission möchten wir nur erwähnen, daß unser Delegierter bei der Milchkommission, Prof. Dr. O. Högl, nach jahrelanger Leitung der Spezialkommission für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte als Kommissionspräsident zurückgetreten ist. Es sei bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. Högl für die als Präsident der Spezialkommission, der er auch weiterhin als Mitglied angehören wird, bestens gedankt. An seine Stelle wurde einstimmig Dr. J. Wicki, Luzern, als Kommissionspräsident gewählt.

Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. H. Sturm, Zürich

Als nach dem Erscheinen der 2. Auflage des Seifenbuches von der deutschen Ausgabe im Jahre 1956 bei einer Auflage von 2000 Stück 753 Exemplare und von der französischen Auflage 1957 615 Exemplare, davon 600 in Kommis-

sion abgegeben worden waren, fiel der Verkauf rapid zurück, so daß man 1960 die Ansicht vertrat, daß nur durch einen Nachtrag eine Stimulierung erreicht werden könnte. Man dachte dabei an die papierchromatographische Phosphatbestimmung oder an die erfolgversprechende Anwendung der Ionenaustauscher für die Ermittlung der Aktivsubstanz in Waschmitteln.

Tatsächlich sind auf internationaler Ebene auf diesen beiden Gebieten in der Analytik große Erfolge erzielt worden. Mit den zusätzlichen Arbeiten, die im Schoße der Seifenkommission in den beiden letzten Jahren durchgeführt worden sind, glauben wir nun dem Analytiker, sowohl was die Phosphatanalyse als auch was die Trennung und Ermittlung der waschaktiven Substanzen anbetrifft, das modernste und zuverlässigste in die Hand gegeben zu haben. Es ist mir ein besonderes Anliegen, in diesem Zusammenhang den Herren Autoren der Methoden im Rahmen der Seifenkommission auch hier den besten Dank auszusprechen. Es betrifft dies die Herren Dr. *Blumer* von Sandoz und *Weiß* der Firma Steinfels, wobei ich gleich beifügen möchte, daß auch die Empa mit den Herren *Weder* und *Kübler* maßgeblich an der Aufstellung der Methoden beteiligt war, sowie Herr Dr. *Jutz* der Firma Schnyder, Biel. Ganz besonderen Dank schuldet die Seifenkommission und mit ihr die Gesellschaft Herrn Dr. *Wyler*, der sich wiederum wie bei der Erstellung der 2. Auflage des Buches in ganz außerordentlichem Maße um die Fertigstellung der Schrift verdient gemacht hat.

In den letzten Jahren sind je 50–70 Exemplare verkauft worden, seit der letzten Jahresversammlung sind bis Ende August 1963 130 deutsche und 121 französische Bücher abgegeben worden, so daß nun beim Verlag Huber noch 385 deutsche und 850 französische Exemplare vorhanden sind.

Das Seifenbuch, das ja auch im Ausland sehr geschätzt wird, hat durch das Hinzufügen der beiden Texte in einem dem Buche einzufügenden Anhang eine sehr wertvolle, zeitgemäße Bereicherung erfahren. In wenigen Wochen wird auch die französische Ausgabe dieses Anhanges erhältlich sein.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. *M. Staub*, Zürich
(Verlesen durch Dr. *R. Müller*)

Unsere Kommission beklagt den Verlust ihres fachlich und menschlich hoch geschätzten Mitgliedes Dr. *Renato Huter*, der im November 1962 mit seiner Gattin tödlich verunglückt ist.

Im Berichtsjahre konnte das Kapitel «Tabak und Tabakerzeugnisse» für die 5. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches bereinigt werden. Es kann nun als Ringbuch den Interessenten zur Verfügung gestellt werden.

Die Revision des Tabakartikels 420 der eidg. Lebensmittelverordnung wurde vom Eidg. Gesundheitsamt vorläufig nicht mehr behandelt, da das Problem der Filterzigaretten einer gesetzlichen Regelung große Schwierigkeiten entgegenstellt.

Vous venez d'entendre le rapport de ces commissions. Vous avez pu juger du travail intense qui a été fourni. Aussi j'aimerais adresser aux membres de la

commissions des savons et détergents composée de MM. *Sturm*, *Jaag* et *Wyler*, à leurs collaborateurs *M. Blumer* et *M. Weiß* ainsi qu'au traducteur *M. Wanger*, nos remerciements les plus vifs pour le grand travail qu'ils ont accompli et pour le sérieux et la conscience qu'ils y ont apportés. Cette brochure est appelée à avoir un grand écho, non seulement dans les milieux spécialisés des savons et détergents, mais dans tous les domaines où le dosage des phosphates peut présenter un intérêt quelconque. Encore une fois merci!

Elections

Selon l'art. 10 des statuts le comité est élu pour une période de trois ans. Chacun des membres étant disposés à garder le mandat que vous lui avez confié, aucune élection dans ce secteur est nécessaire.

D'après l'art. 13, l'assemblée doit élire deux réviseurs de comptes. Pour la période 1962/63 ce sont *M. Wyttensbach* et *Salvisberg* qui se sont très aimablement chargés de ce travail. Ils sont élus à nouveau pour la période 1963/64.

Choix du lieu de la prochaine assemblée

M. le Dr *Burkhard*, chimiste cantonal soleurois a bien voulu nous faire l'honneur de nous inviter à tenir nos assises l'an prochain dans le beau canton de Soleure, invitation que je me suis permis d'accepter en adressant en votre nom à tous au collègue *Burkhard* nos remerciements les plus sincères.

Divers

Cette année le «prix de fidélité» constitué par une carte de membre libre peut être attribué à

M. le Dr *F. Gisiger*,
expert fédéral des denrées alimentaires à Bâle
et M. le Dr *H. Schellenberg*, Steinebrunn TG.

Permettez-moi d'adresser à ces fidèles membres nos sincères remerciements pour l'appui qu'il nous ont apporté et pour l'esprit de camaraderie qu'ils ont montré. J'espère avoir le plaisir de les rencontrer encore à de nombreuses assemblées.

Je leur souhaite de voir leur état de santé être des plus florissants et leurs vœux être tous exaucés.

Pour terminer j'aimerais d'ores et déjà adresser nos plus vifs remerciements à tous les orateurs qui, au cours de la partie scientifique, vont nous faire part de leurs expériences et de leur savoir. Je voudrais leur dire notre reconnaissance d'avoir trouvé le temps de le faire, car nous savons tous combien peu de temps il nous reste à côté de la routine journalière.

Hauptvortrag: Prof. Dr. E. Schumacher, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

Einsatz der Massenspektrometrie in der chemischen Analytik

Die Massenspektrometer haben nach 1945 als neue analytische Instrumente zuerst die Erdölindustrie erobert. Sie lösten dort das Problem der qualitativen und quantitativen Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen bis zu mehr als 20 Komponenten in einem Arbeitsgang. Diese Anwendung trat dann nach der Erfindung der Gaschromatographie zuerst wieder in den Hintergrund, ist heute jedoch in der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer wohl das universellste analytische Mittel zur Analyse beliebig komplexer flüchtiger Stoffgemische.

Mit dieser Entwicklung kamen zum erstenmal kommerzielle Massenspektrometer relativ preiswert auf den Markt. Viele der Schwierigkeiten, die dem Selbstbau solcher Instrumente erwachsen – es handelt sich um Geräte mit präzisen feinmechanischen Teilen, einer hochgezüchteten Vakuumtechnik und z. T. heikler Elektronik – werden durch die industrielle Produktion gelöst, so daß auch dem instrumentell weniger erfahrenen Analytiker ein relativ einfach zu bedienender Apparat angeboten werden kann.

Neben der Analyse flüchtiger Stoffe sind heute auch Metalle, Salze und andere Festkörper in vielen Varianten der massenspektrometrischen Untersuchung zugänglich¹.

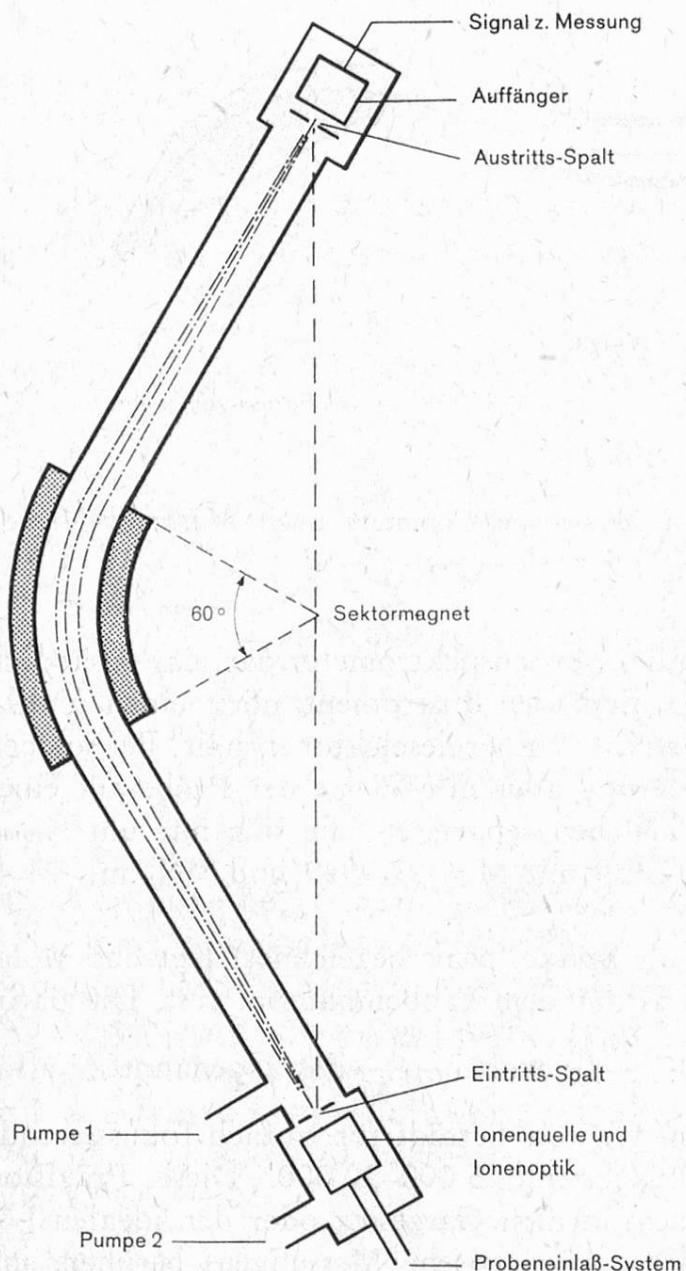
1. Das Massenspektrometer als Präzisionswaage

Während die gewöhnlichen Waagen Drehmomente ausnützen, welche durch die relativ kleine, der Masse proportionale, Schwerkraft an einem Hebel entstehen, verwenden die Massenspektrometer die viel größere *Lorentz-Kraft*, d. h. die magnetische Ablenkung bewegter elektrischer Ladungen auf Massenteilchen zu deren Wägung. Die Empfindlichkeit einer Quarzfadenwaage liegt etwa bei 10^{-8} g entsprechend 10^{14} Teilchen mit $M = 150$, diejenige kommerzieller Massenspektrographen bei einigen Teilchen, deren Masse auf 10^{-3} atomare Masseneinheiten, d. h. 10^{-27} g genau gemessen werden kann.

Die Hauptteile eines Massenspektrometers (MSp) sind, vgl. Figur 1:

- *Probeneinlaß*: für flüchtige Stoffe ein Vakuumsystem, in das Gase eingelassen, Flüssigkeiten verdampft und mit etwa 10^{-4} Torr dem MSp. zugeführt werden. Für nichtflüchtige Proben ist eine Schleuse da, vgl. unten.
- *Ionenquelle*: Aus dem Probenmaterial werden hauptsächlich einfach geladene positive Ionen erzeugt, z. B. durch Elektronenbombardement.
- *Ionenoptik*: Die positiven Ionen werden durch hochkonstante Potentialunterschiede von 2000–6000 V beschleunigt, fokussiert und als enge Strahlenbündel in den

- *Massenselektor* eingeschlossen (Druck $< 10^{-6}$ Torr). Dies ist meistens ein Magnetfeld, in dem die Teilchen auf eine Kreisbahn gezwungen werden (die Lorentz-Kraft als Zentripetalkraft), deren Radius dem Impuls mv der Teilchen proportional ist.
- *Detektor*: Die abgelenkten Teilchen bestimmter m/e (Masse durch Ladung) -Werte passieren den Austrittsspalt und treffen auf den Detektor. Dies ist ein Faradaykäfig, an dem der Ionenstrom i^+ der Teilchen m^+ gemessen werden kann oder eine Photoplatte, auf der eine dem Strom i^+ entsprechende schwarze Linie entsteht.

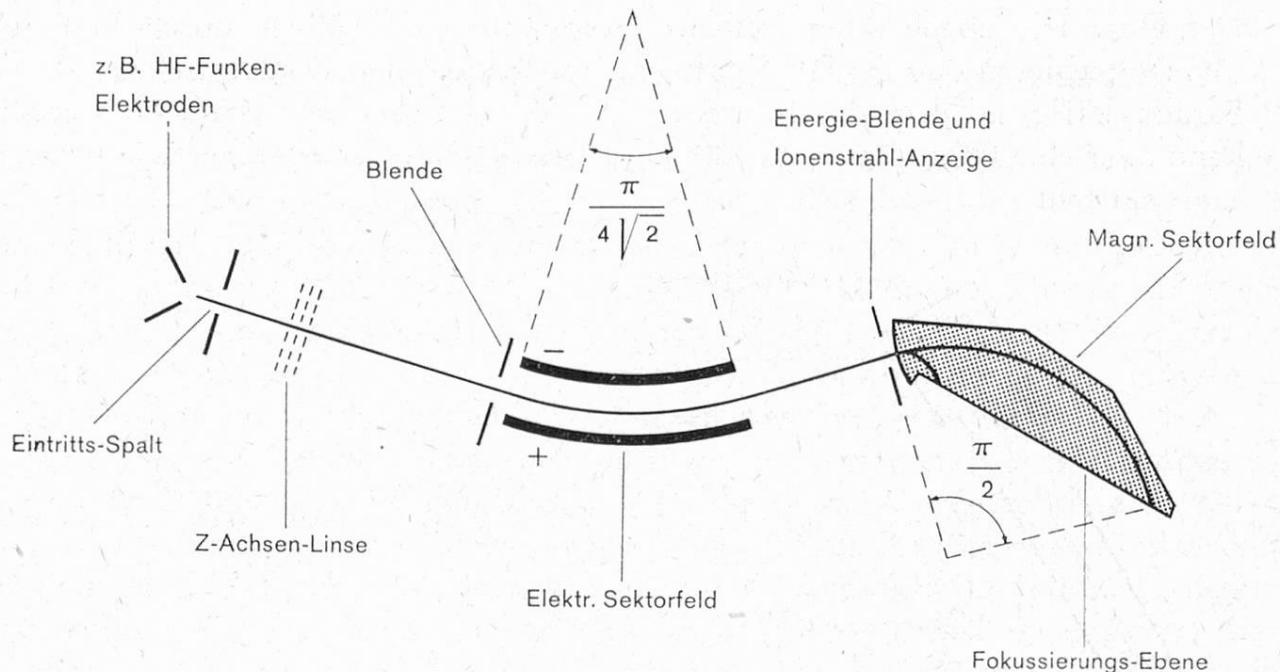


Figur 1

Schema eines einfach-fokussierenden Massenspektrometers. Das Probeneinlaß-System ist nicht gezeichnet.

Durch Veränderung des Magnetfeldes gelangt ein $\frac{m}{e}$ -Wert nach dem andern auf den Detektor. Das *Massenspektrum* entsteht dann als Linienspektrum der ein-

zellen m/e-Ströme als Funktion der Magnetfeldstärke, welche die Massenskala festlegt.



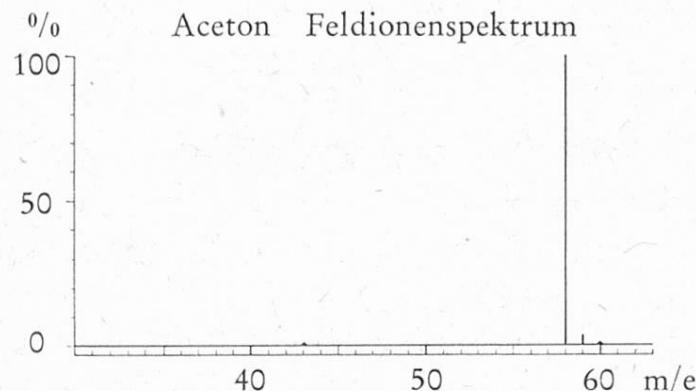
Figur 2

Strahlengang eines doppelt-fokussierenden Massenspektrometers nach *Mattauch-Herzog* (CEC 21—110).

Figur 2 stellt ein doppeltfokussierendes Massenspektrometer dar, das zusätzlich zum vorher beschriebenen einfachfokussierenden Instrument noch einen Zylinderkondensator (elektrostatisches Sektorfeld) als Energieseletor enthält. Bei solchen Geräten gelingt eine simultane Registrierung aller m/e-Werte der Probe auf einer Photoplatte. Man kann darauf noch Teilchen separieren, die sich nur um $1/10000$ ihrer Masse unterscheiden, also z. B. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ mit $M = 27,9949$ und $^{14}\text{N}_2$ mit $M = 28,0061$, vgl. später.

Jede Linie des Spektrums (häufig als Spitze, peak bezeichnet) legt das Molekulargewicht eines bestimmten Teilchens aus dem Probenmaterial fest. Die dafür erhältliche Präzision beträgt $M (1 \pm \frac{\Delta M}{M})$, wobei $\frac{M}{\Delta M}$ das sogenannte Auflösungsvermögen des Apparates bezeichnet. Dieses beträgt für einfach fokussierende MSp. etwa 300–600, für doppelfokussierende 5 000–20 000. Diese Präzision übertrifft alle Methoden, welche auf dem idealen Gasgesetz oder den idealen Lösungsgesetzen (z. B. kryoskopische oder osmotrische Messungen) beruhen, um ein bis vier Zehnerpotenzen je nach MSp. Auch die systematischen Fehler der konventionellen Methoden fallen weg. Außerdem ist keine Isolierung eines reinen Stoffes nötig, da die Bestimmung für alle Teilchen eines Gemisches unabhängig von den andern möglich ist.

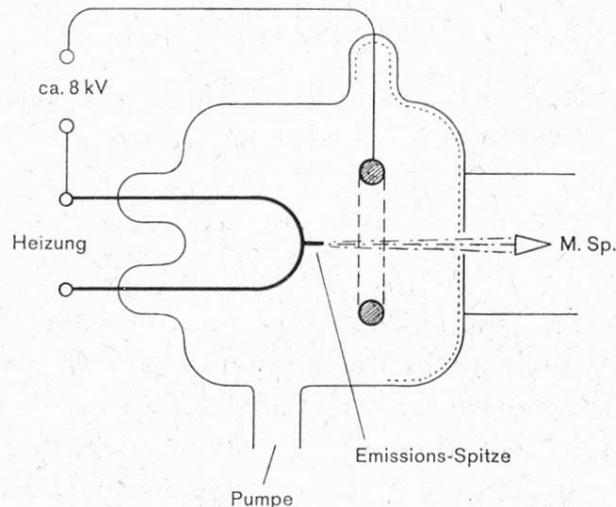
Die erforderliche Probenmenge ist sehr verschieden für eine Reihe von Proben-einlaß-Systemen. Sie variiert zwischen 10^{-12} und 10^{-3} g. Für die eigentliche Aufnahme eines Massenspektrums wird nur ca. 10^{-11} – 10^{-12} g gebraucht.



Figur 3

Massenspektrum des Acetons aus einer Feldionenquelle.

Figur 3 zeigt das Massenspektrum des Acetons $M = 58,08$ aus einer *Feldionenquelle*², Figur 4. Bei dieser wir Acetondampf von ca. 10^{-4} – 10^{-5} Torr an einer

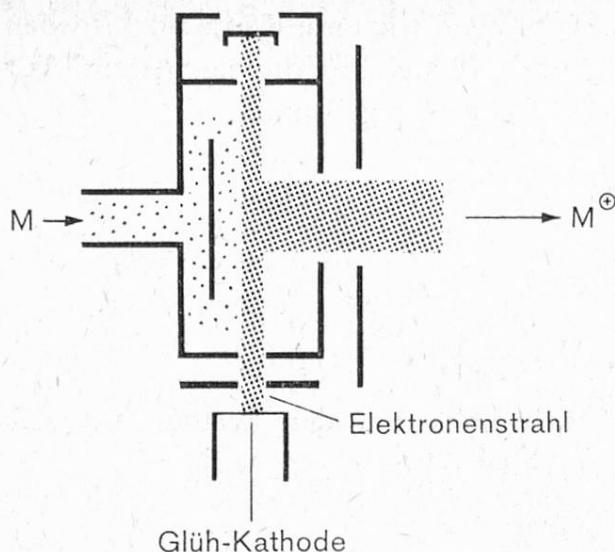


Figur 4

Schema einer Feldionenquelle mit Emissions-spitze. Der Probeneinlaß ist weggelassen. Heute wird statt der Spitze vorteilhaft ein $2,5 \mu$ Wollastondraht verwendet nach Beckey.

Wolframspitze oder einem Wollastondraht, beide auf ca. + 8000 Volt gegen die Umgebung, ionisiert. Die $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ -Ionen bewegen sich durch die angelegte Spannung beschleunigt in das Analysatorrohr des MSp. und werden nach Passieren des Austrittspaltes auf dem Detektor registriert. Außer der Molekellinie bei $m/e = 58$ (100 %) beobachtet man noch schwache Linien bei $m/e = 59$ (ca. 3 %) und $m/e = 60$ (ca. 0,3 %) welche von den im natürlichen Aceton vorhandenen Isotopen ^{13}C , D, ^{17}O und ^{18}O herrühren (vor allem $^{13}\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$; $\text{CH}_2\text{DCOCH}_3^+$; $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OCH}_3^+$).

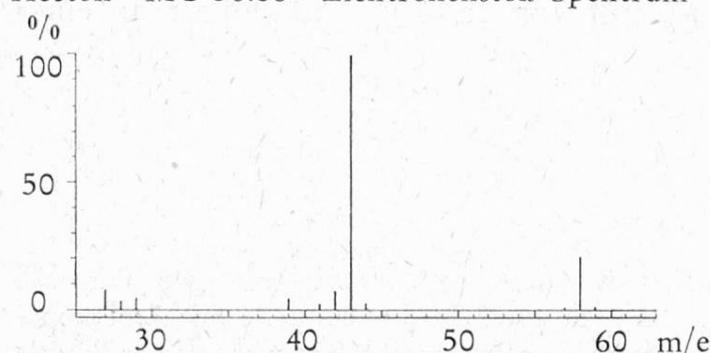
Häufiger wird die *Elektronenstoß-Ionenquelle* eingesetzt, Figur 5, bei der die Moleküle mit Elektronen bombardiert werden, welche durch eine Anodenspannung auf ca. 70 V beschleunigt worden sind. Derartige Elektronen vermögen Moleküle zu ionisieren und energetisch anzuregen. Aus angeregten Molekülen oder Molekelpartikeln entstehen durch Zerfallsreaktionen Molekelfragmente.



Figur 5

Schema einer Elektronenstoß-Ionenquelle.

Aceton MG 58.08 Elektronenstoß-Spektrum



Figur 6

Massenspektrum des Acetons aus einer Elektronenstoß-Ionenquelle.

Figur 6 zeigt das Acetonspektrum aus dieser Quelle. Man erkennt eine größere Zahl von Linien unterhalb $m/e = 58$, welche nicht mehr die intensivste ist. $m/e = 43$, das CH_3CO^+ -Ion, ist jetzt die Hauptlinie geworden ($\text{CH}_3\text{COCH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{CH}_3$). Dieses Spektrum lässt sich nach Massenzahl und Intensität der Linien genau reproduzieren falls Druck, Temperatur und Elektronenenergie konstant gehalten werden. Es ist somit charakteristisch für Aceton. Fragmentspektren zeigen den *konstitutionsempfindlichen Abbau* einer Molekel unter Elektronenbeschuss. Sie geben deshalb eine *qualitative Analyse* und die Möglichkeit der *Konstitutionsermittlung*.

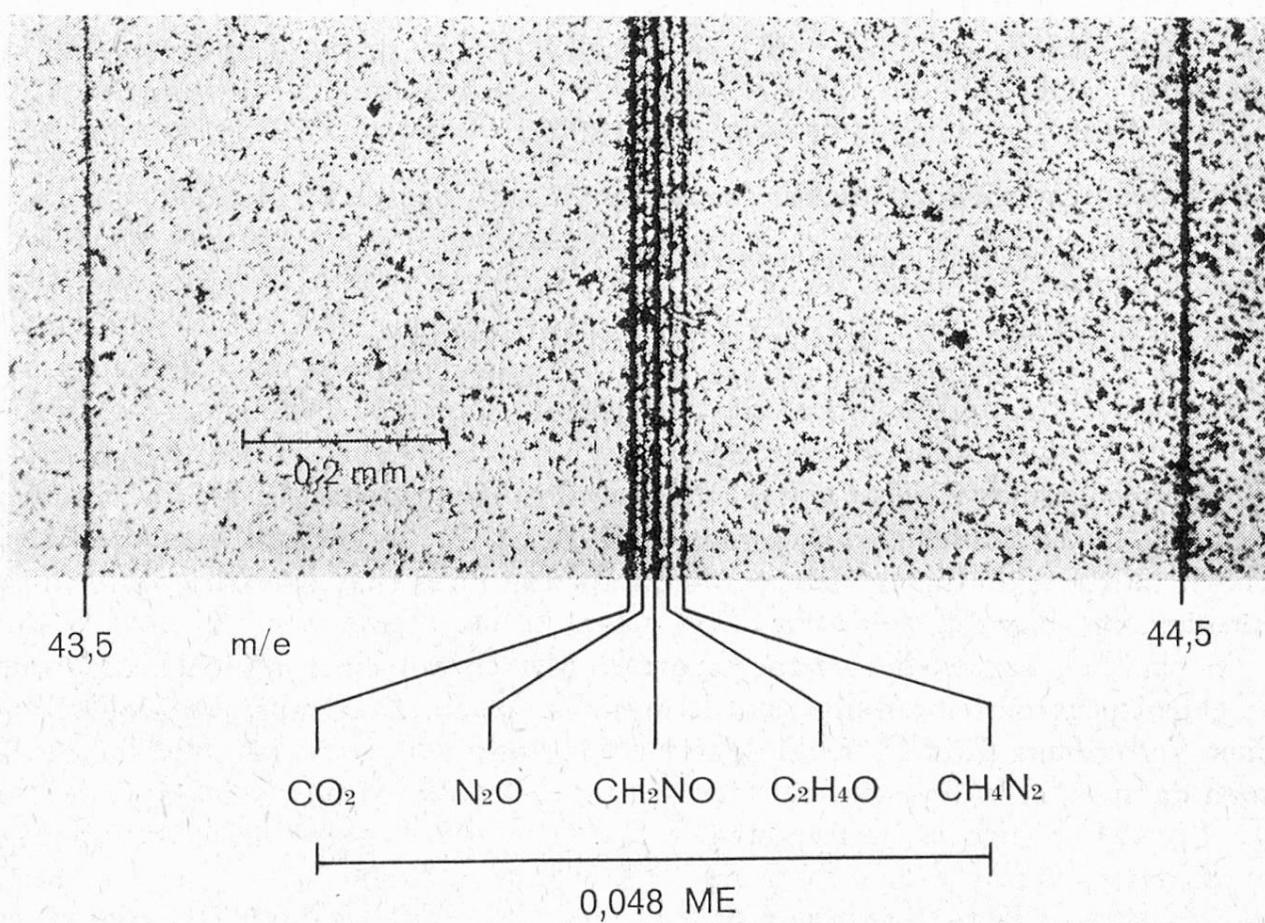
Das Massenspektrometer liefert somit die folgenden Daten:

Molekelmasse	Ausmessen der Linienposition auf z. B. $\pm 0,001$ Masseneinheiten
Relative Häufigkeit eines Teilchens (quantitative Analyse)	Ausmessen der Linienintensität (auf $\pm 0,2\%$ der Linienhöhe)
Qualitative Analyse und Konstitution	Beobachtung und Interpretation des Elektronenstoß-Fragmentspektrums

Darauf gründen sich die analytischen Anwendungen.

2. Qualitative und quantitative Analyse

a) von reinen Stoffen. Die Präzision der Molekellmassenbestimmung aus einem hochauflösenden MSp. erlaubt, die Summenformel abzuleiten. So sind z. B. Hydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ mit $M = 272,25$ und Chinalizarin $C_{14}H_8O_6$ mit $M = 272,20$ im Beilstein angegeben. Der genaue Massenunterschied beträgt $2(NH_2-O) = 47,62$ milli-Masseneinheiten. Diese Differenz ist mit einem Auflösungsvermögen von $\frac{272}{0,048} = 5700$ gut erfassbar, so daß zwischen $C_{14}H_8O_6$ und $C_{14}H_{12}N_2O_4$ durch Ausmessen der Linienposition leicht zu unterscheiden ist. Beynon¹ hat gezeigt, daß auch alle weiteren «isobaren» Moleküle mit $M = 272$ mit einem hochauflösenden Gerät getrennt werden können, womit die Bruttiformel eindeutig aus der Linie folgt, Figur 7.



Figur 7

Hochauflöste «Linie» bei der Masse 44 zeigt ein Multiplett; die Einzellinien sind ca. 12 milli-Masseneinheiten auseinander.

Bei niederauflösenden Instrumenten helfen die $M+1$ - und $M+2$ -Linien, welche die natürlichen Isotopenhäufigkeiten repräsentieren, ebenfalls zu einer Summenformelbestimmung³:

Für eine Molekel $C_qH_rO_sN_t$

ist $I_M = P^{q_{12}}P^{r_1}P^{s_{16}}P^{t_{14}}$

$$I_{M+1} = q \left(\frac{13}{12} \right) P^{q_{12}} + r \left(\frac{2}{1} \right) P^{r_1} + s \left(\frac{17}{16} \right) P^{s_{16}} + t \left(\frac{15}{14} \right) P^{t_{14}}$$

$$I_{M+2} = \frac{q(q-1)}{2} \left(\frac{13}{12} \right)^2 P^{q_{12}} + s \left(\frac{18}{16} \right) P^{s_{16}} + q \left(\frac{13}{12} \right) P^{q_{12}} \cdot Q$$

wobei $Q = r \left(\frac{2}{1} \right) P^{r_1} + s \left(\frac{17}{16} \right) P^{s_{16}} + t \left(\frac{15}{14} \right) P^{t_{14}}$

$P_1 = 0,99985$	$P_{15} = 0,00365$	$\left(\frac{13}{12} \right) = 0,011204$
$P_2 = 0,00015$	$P_{16} = 0,99759$	$\left(\frac{15}{14} \right) = 0,003664$
$P_{12} = 0,98892$	$P_{17} = 0,000374$	$\left(\frac{17}{16} \right) = 0,0003749$
$P_{13} = 0,01108$	$P_{18} = 0,002039$	$\left(\frac{18}{16} \right) = 0,0020439$

$$P_{14} = 0,99635 \quad \left(\frac{2}{1} \right) = 0,00015$$

z. B. P_{12} die natürliche Häufigkeit des Isotops ^{12}C

$\left(\frac{13}{12} \right)$ das natürliche Häufigkeitsverhältnis $^{13}C/^{12}C$

Daraus folgt z. B., daß eine Molekel mit den Molekellinien

m/e = 554	100	%
555	42,9	%
556	9,48	%

die Summenformel $C_{36}H_{74}O_3$ hat (Phtiocerol⁴). Wenn neben C, H, O, N andere Elemente in der Molekel vorkommen, z. B. S, Cl, Br, so erkennt man die Anwesenheit und Anzahl dieser Heteroatome sofort an ihrer charakteristischen isotopen Struktur, vgl. Figur 8.

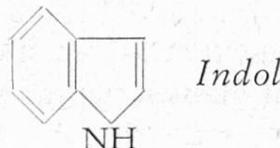
Schließlich ergibt die genau gemessene Massenzahl einer Molekel auch ohne Fragmentspektrum eine Reihe von Strukturhinweisen. Z. B. muß die Molekellinie einer Verbindung $C_qH_rO_sN_t$ die Massenzahl $12q + r + 16s + 14t = M$ haben. Sie weist dann

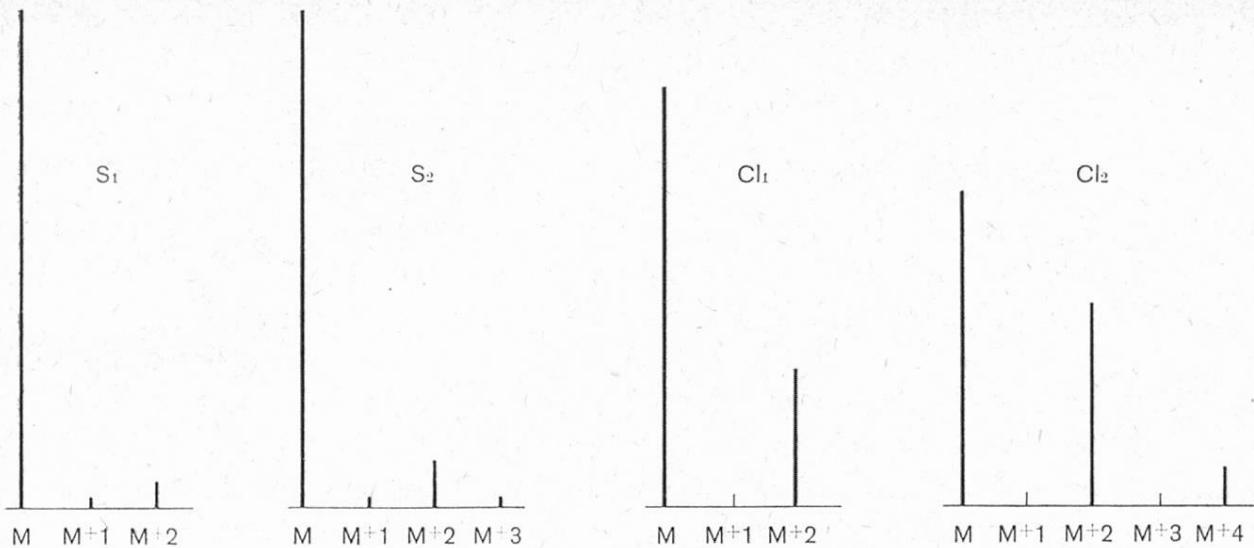
$$R = \frac{1}{2} (2q - r + t + 2)$$

Ringe oder/und Mehrfachbindungen auf.

Z. B. gefunden $M = 117,152$; daraus folgt eindeutig C_8H_7N ; bestätigt durch die isotopen $M + 1$ - und $M + 2$ -Linien (9,50 % bzw. 0,36 %)

$$R = \frac{1}{2} (16 - 7 + 1 + 2) = 6, \text{ also z. B. zwei Ringe und 4 Doppelbindungen:}$$



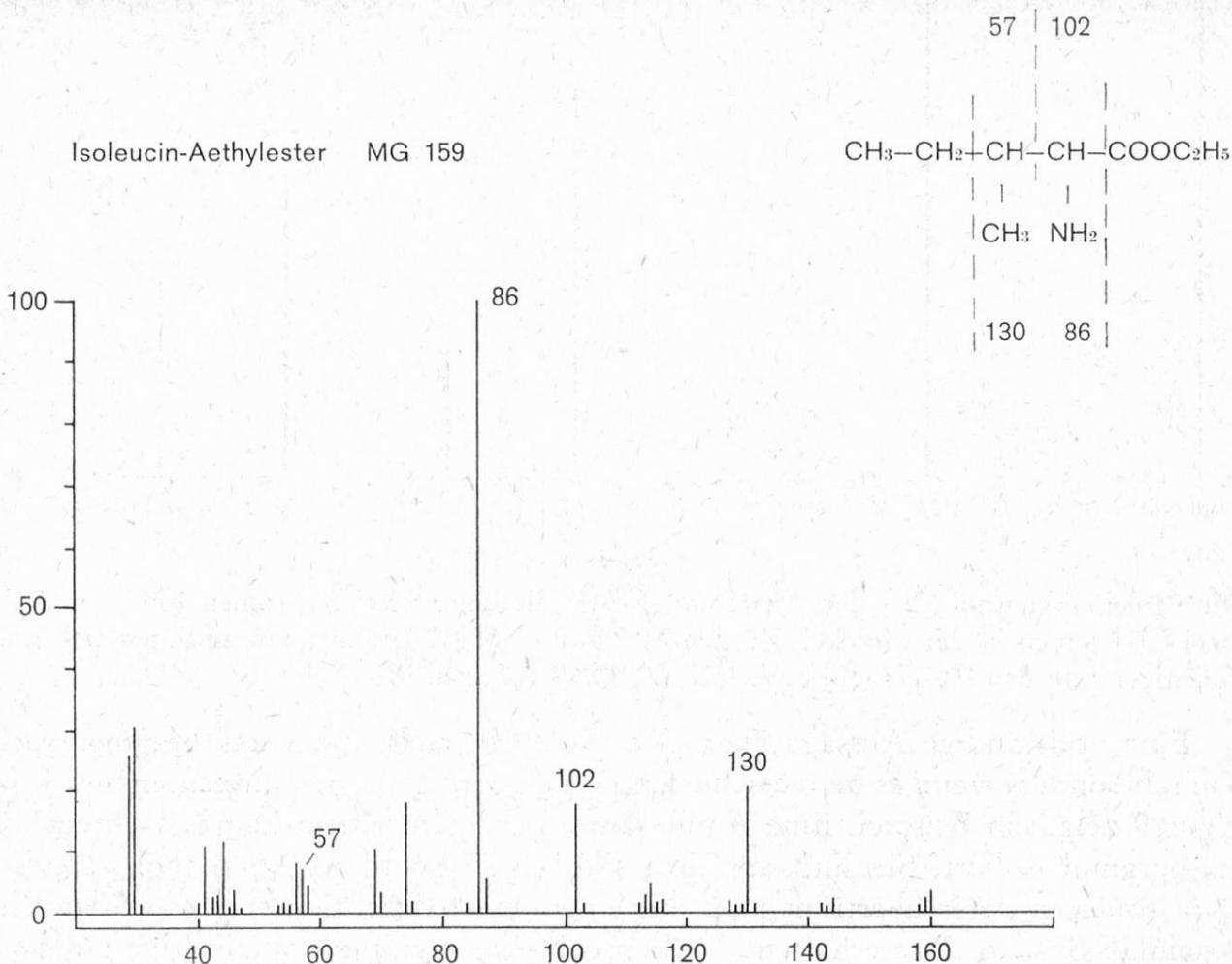


Figur 8

Die Molekelionenlinie bei der Anwesenheit von ein oder zwei S-Atomen sowie ein oder zwei Cl-Atomen in der Molekel. Zu den $M+1$ - und $M+2$ -Intensitäten addieren sich noch diejenigen von den ^{13}C , D und evtl. ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O -haltigen Molekeln.

Eine vollständige Aussage über eine Molekel macht dann das Fragmentspektrum, besonders wenn es bei verschiedenen Elektronenenergien aufgenommen wird. Figur 9 zeigt ein Beispiel. Eine Aminosäure wurde auf einem Dünnschichtenchromatogramm isoliert. Sie sind aus dem Fleck gelöst und mit Aethanol verestert. Den isolierten Ester überträgt man mit einer feinen Injektionsspritze in das Probeneinlaß-System. Das erhaltene Massenspektrum ergibt die qualitative Analyse: Isoleucin-Aethylester. $m/e = 102$ charakterisiert einen α -Amino-säure-aethylester; $m/e = 86$ ist mit Leucin oder Isoleucin vereinbar. $m/e = 57$ sowie $m/e = 130$ sind charakteristisch für *Isoleucin*. Es sind heute bereits umfangreiche Kenntnisse über die Beziehung Konstitution-Fragmentspektrum vorhanden. Im Bereich der Alkaloid- und Steroidforschung sowie in anderen Gebieten der Naturstoffchemie sind damit große Erfolge erzielt worden (*Biemann, Beynon, McLafferty*¹).

Endlich ist zur qualitativen Analyse von Naturprodukten oft die Isotopenanalyse von H, C, O, S aufschlußreich. Die D/H-Verhältnisse variieren je nach Herkunft z. B. von Landwirtschaftsprodukten mit dem örtlichen Klima. In Alpenregionen findet man etwa 132 ppm D und im Mittelland 145 ppm D. Diese Werte lassen sich auf $\pm 0,1$ ppm bestimmen. Kleinere, aber gut messbare Unterschiede bestehen im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis zwischen z. B. petrochemisch erzeugten Seifen und solchen aus tierischen oder pflanzlichen Fetten. Zu derartigen Messungen kann man das CO_2 und H_2O aus einer Verbrennungsanalyse direkt verwenden. Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis erlaubt, etwa vulkanisches von meteorischem Wasser zu unterscheiden oder liefert die mittlere Meerestemperatur, bei der das Skelett einer Foraminifere oder die Schale einer Muschel aus der Jurazeit gewachsen sind. Alle diese Informationen beruhen auf den geringen Abweichungen, welche die Isotope in ihrem Verhalten bei Phasenänderungen (Verdampfung-Kondensation) oder chemischen Gleichgewichten zeigen⁵.



Figur 9

Massenspektrum des Isoleucinaethylesters. Die Kombination der Fragmente gibt die Konstitution der Molekel.

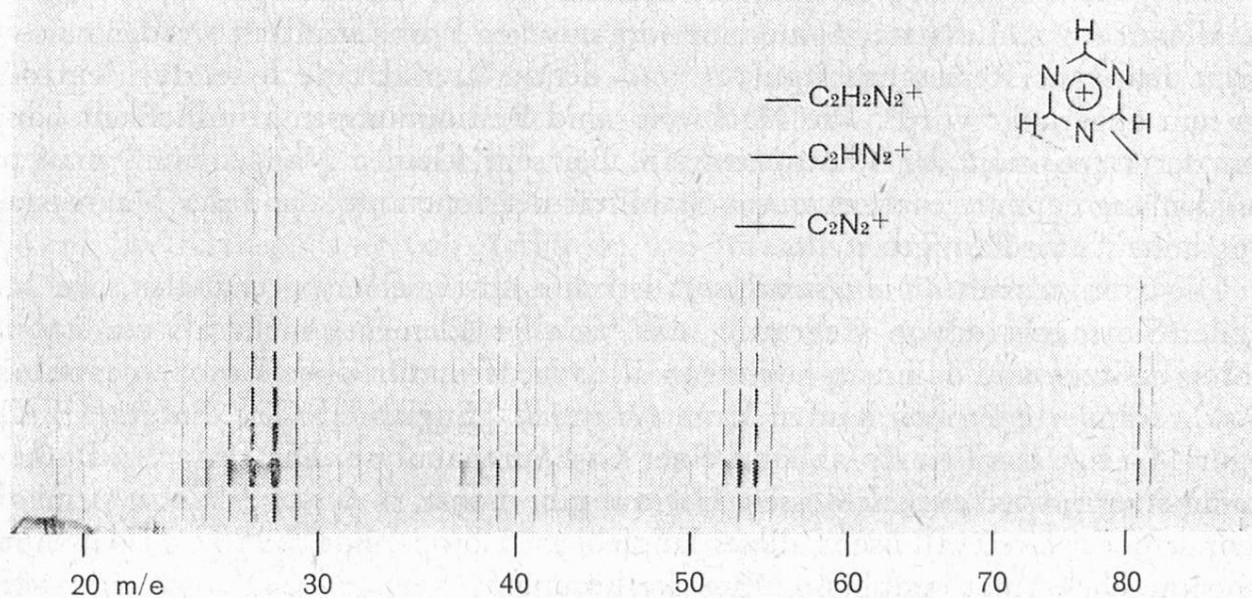
b) von Gemischen. Bei der Analyse von Gemischen flüchtiger Stoffe ist die Art und relative Menge der Komponenten gesucht. Eine gegebene Komponente zeigt eine ihrem Partialdruck im Gemisch proportionale Intensität der Hauptlinie. Die Empfindlichkeit, d. h. Linienintensität pro Torr bei vorgegebenem Druck im Probeneinlaß, festgelegter Elektronenenergie und Elektronenemission, ist konstant für eine Komponente und unabhängig von den anderen. Sie wird anhand von Eichgemischen bekannter Zusammensetzung ermittelt.

Die qualitative Analyse wird bei Elektronenstoßionenquellen durch das Aufsuchen der charakteristischen Fragmente jeder Komponente erhalten. Wegen der Koinzidenz einzelner Linien, z. B. eines Fragmentes der Molekel A mit der Molekellinie der Molekel B, wird ein Gemischspektrum etwa von Kohlenwasserstoffen folgendermaßen ausgewertet: Auf Lochkarten stehen die charakteristischen Fragmentspektren mit Massenzahl und Intensität der Linien zur Verfügung. Jede Linie des Gemischspektrums kann dargestellt werden als Summe der Beiträge aller diese Linie liefernden Komponenten. Der einzelne Beitrag ist das Produkt aus der spe-

zifischen Empfindlichkeit und der relativen Menge der betreffenden Komponente im Gemisch. Der Linienbestand auf den einzelnen Lochkarten, multipliziert mit dem (zu bestimmenden) %-Gehalt der betreffenden Komponente ergibt bei Addition aller Komponenten-Lochkarten das gemessene Spektrum. Man muß dabei ein System von ebensovielen Gleichungen lösen, wie Komponenten im Gemisch sind. Zu diesem Zweck sind Programme für Rechenautomaten entwickelt worden, die z. B. für ein 20-Komponenten-Gemisch die 20×20 -Determinante des Gleichungssystems sehr rasch berechnen. Daraus erhält man dann Art und %-Gehalt jeder Komponente.

Viel einfacher gestaltet sich die gleiche Aufgabe mit der Feldionenquelle. Bei dieser entstehen praktisch keine Fragmente, so daß die einzelnen Komponenten nach Art und Menge aus der Masse und Intensität der Molekellinie allein ermittelt werden können. Nur beim Auftreten von Isomeren muß zur Unterscheidung das Fragmentspektrum erzeugt werden. Beckey hat auf diese Weise in einem Benzin 37 Komponenten qualitativ und quantitativ analysiert, wobei die relativen Beiträge zum Gesamtionenstrom zwischen 0,003 % (Trimethyltetralin) und 17,657 % (C_3 -substituierte Benzole) variierten. Aus diesen Zahlen erhält man die Volumenprozente nach Multiplikation mit den aus Eichmessungen bekannten Relativempfindlichkeiten⁶.

Bei festen Proben, die oft nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehen – z. B. Alkaloide aus Naturstoffen oder Zwischenprodukte von Synthesen – wird bei uns das *Direkteinlaß-System* verwendet. Die Probe (einige μg) wird in einer aufgebrochenen Schmelzpunktskapillare durch eine Vakumschleuse direkt an die Ionenquelle herangefahren. Sie kann dann durch einen Ofen allmählich erwärmt



Figur 10

Photoplattenspektren des 1, 3, 5-Triazins, aufgenommen mit dem Direkteinlaßsystem; Elektronenenergie 150 eV; Exposition zwischen 10^{-11} und 10^{-7} Coul.

werden, bis eine genügende Ionenstromintensität entsteht. Bei diesem Verfahren sind zeitliche Schwankungen des Ionenstroms unvermeidlich. Man muß deshalb das gesamte Spektrum simultan registrieren, damit aus den beobachteten Intensitäten korrekte Relativwerte abgeleitet werden können. Dies gelingt mit einer Photoplatte als Detektor, auf der beispielsweise der Bereich $m/e = 20$ bis $m/e = 500$ gleichzeitig registriert wird. Außerdem kann man dabei gleich mit dem höchsten Auflösungsvermögen arbeiten, was bei der elektrometrischen Registrierung sehr zeitraubend ist. Die Photoplatte vermag 15 Spektren aufzunehmen. Sie wird sorgfältig entwickelt und hierauf densitometriert. Die Linien des Densitogramms werden mit Hilfe des Schwärzungsgesetzes und weiterer Korrekturen in das richtige Relativspektrum umgerechnet, was mit einer Datenverarbeitungsmaschine geschieht⁷. Figur 10 zeigt ein Photoplattenspektrum von 1, 3, 5-Triazin.

3. Spurenanalyse

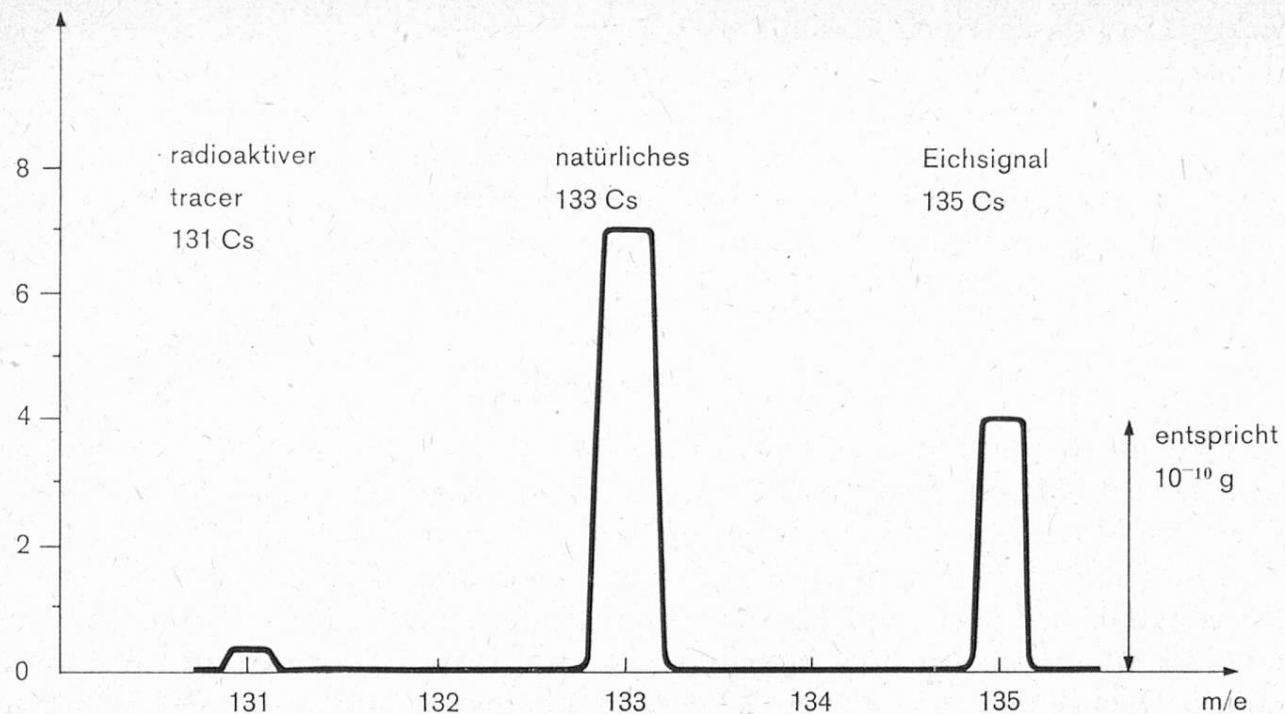
Eine besondere Art der Gemischanalyse stellt die Spurenanalyse dar. Die Massenspektrometrie vermag einzelne Ionen nachzuweisen und verfügt deshalb über eine Reihe spurenanalytischer Verfahren höchster Empfindlichkeit.

Die *Spurenmetalle* in *Legierungen* oder *Halbleitern* können mit Hilfe der *Funktionenquelle* ionisiert werden. Das Probenmaterial wird einem Vakuum-«funken» ausgesetzt, in dem es in kleiner Menge verdampft und ionisiert. Es entstehen dabei Ionenströme mit stark veränderlicher Energie und Intensität. Man arbeitet deshalb mit einem doppelfokussierenden MSp. und Photoplattendetektor⁸. Die Empfindlichkeit für Spuren in z. B. Aluminium oder Stahl erreicht oft 10^{-4} ppm.

Die gleiche Methode ist auch anwendbar in der Toxikologie. Falls Spurenmetalle im Aufschlußmaterial aus einer organischen Probe ermittelt werden müssen, formt man aus Reinstgraphitpulver und dem Material eine leitende Elektrode, die nun abgefunkt wird⁹. Die Nachweis- und Bestimmungsempfindlichkeit hängt von der Exposition der Photoplatte ab. Bei sehr kleinen Mengen muß man oft stundenlang exponieren, was an die Stabilität der Ionenoptik und der Magnetspeisung hohe Anforderungen stellt.

Die *Isotopenverdünnungsanalyse*¹⁰ ist eine universelle spurenanalytische Methode. Sie macht davon Gebrauch, daß $\frac{4}{5}$ aller Elemente mehr als ein stabiles Isotop besitzen und daß man heute von allen in der natürlichen Isotopenverteilung stark veränderte Proben kaufen kann (*Harwell* [England]; *Oak Ridge* [USA]). Figur 11 zeigt das Prinzip anhand einer Cs-Spurenanalyse. Die Probe, z. B. 0,1 g Steinmeteorit, wird aufgeschlossen. Hierauf gibt man z. B. 0,1 pg ^{135}Cs zu (1 ml aus einer sehr verdünnten Lösung dieses langlebigen Isotops) und isoliert das Cs durch Ionentauschchromatographie^{11, 12} aus der Lösung.

Die eluierte Cs-Fraktion wird eingedampft und ein μl der konzentrierten Lösung auf ein dünnes Ta-Drahtbändchen gegeben und darauf eingedampft. Wenn man nun dieses Band auf Rotglut aufheizt, gehen im Hochvakuum von dieser *Thermionenquelle* intensive $^{133}\text{Cs}^+$ und $^{135}\text{Cs}^+$ Ionenströme aus, welche massen-



Figur 11

Schema der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse von Cs-Spuren. Zur Aufarbeitung der um etwa 10^{-10} g betragenden Cs-Menge wird der radioaktive Indikator ^{131}Cs und als Eichisotop das ^{135}Cs in bekannter Menge zugegeben. Das $^{133}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ -Verhältnis ergibt die zu bestimmende Cs-Menge.

spektrometrisch analysiert werden. Das beobachtete Intensitätsverhältnis $^{133}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ ist gleich demjenigen des Proben-Caesiums zum zugesetzten «Eichcaesium». Da man aber die ^{135}Cs -Menge absolut kennt, ist die gesuchte ^{133}Cs -Menge ebenfalls bekannt. Diese Methode ist bis zu 10^{-14} g brauchbar und liefert selbst in der Nähe dieser Grenze noch eine Präzision von $\pm 2\text{--}3\%$ ($P = 95\%$). Sie ist in den letzten 10 Jahren in großem Umfang vor allem in USA und in Großbritannien eingesetzt worden zur Spurenanalyse in Reaktorwerkstoffen, Halbleitern, zur Abklärung der Kernspaltung von Actiniden, bei forensischen Problemen und vor allem bei geo- und kosmochemischen Arbeiten. Natürlich ist die Isotopenverdünnungsanalyse nicht auf Elemente beschränkt. Man kann auch irgendwelche Verbindungen quantitativ bestimmen durch Verdünnung genau bekannter Mengen der isotop markierten Verbindung (z. B. organische Mikroelementaranalyse mit Mikrogrammengen unter Zusatz von $^{13}\text{CO}_2$ und D_2O zur C/H-Bestimmung). Dieses Vorgehen ist von der radioaktiven Isotopenverdünnungsmethode her bekannt. Trotz der großen Empfindlichkeiten des Nachweises radioaktiver Desintegrationen übertrifft die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsmethode oft die radioaktive in der Erfassungsgrenze und stets in der Genauigkeit. In unserem Laboratorium werden von Herrn A. Fuchs kinetische Experimente ausgeführt, bei denen zu einer exakten Beobachtung der Desorptionsgeschwindigkeit von Ionen (z. B. Ba^+ , Sm^+ u. a.) insgesamt nur $10^6\text{--}10^7$ Atome zur Verfügung stehen. Diese

Menge kann durch einen Sekundärelektronenvervielfacher als Vorverstärker noch einmal um den Faktor 10^3 – 10^4 reduziert werden (ca. 10^{-19} g). Unseres Wissens gibt es keine andere Methode, mit der an so kleinen Materieproben chemische Vorgänge analytisch sauber erfaßt werden können. Selbst die Neutronenaktivierungsanalyse erreicht bei den best aktivierbaren Elementen und den größten heute zur Verfügung stehenden Neutronenquellen (10^{14} Neutronen/cm²sec) nur Empfindlichkeiten von 10^{-12} – 10^{-13} g.

4. Kombinationen

Gaschromatographie-Massenspektrometrie: Die Gaschromatographie hat gegenüber der Massenspektrometrie mit Elektronenstoß-Ionenquellen bei Gemischen den Vorteil, pro Komponente nur *ein* Maximum zu geben. Die Nachweisempfindlichkeit erreicht bei den modernen Detektoren (Flammenionisation u. a.) den erstaunlichen Wert von 10^{-10} g/Komponente. Außerdem sind Isomere trennbar. Der wichtigste Nachteil besteht darin, daß die Maxima an Hand der in bekannten Eichgemischen erzielten Retentionsvolumina identifiziert werden müssen. Im Massenspektrometer ist eine Komponente mit ihrer Molekellinie und dem Fragmentspektrum charakterisiert. Es ist deshalb viel Arbeit darauf verwendet worden, die beiden Methoden zu kombinieren. Besonders erfolgreich sind die Arbeiten der Atlasgruppe (Bremen)¹³, welche am Ausgang einer gaschromatographischen Kapillarkolonne $1/_{2000}$ des Gasstromes abzapfen und in ein Massenspektrometer mit einer Doppel-Ionenquelle leiten. Darin wird erstens die Gesamtionisation der im Trägergas vorhandenen gerade eluierten Komponente gemessen (→ gaschromatographisches Maximum), und zweitens nimmt gleichzeitig eine weitere Ionenquelle mit nachgeschaltetem magnetischem Analysator von jedem Maximum ein Massenspektrum auf, wofür nur 0,2 sec nötig sind. Damit geschieht die Identifizierung der Maxima, ohne daß man die Retentionsvolumina braucht, also auch bei zuvor unbekannten Komponenten des Gemisches. Brunnée und Mitarbeiter¹³ konnten derart ein 53komponentiges Kohlenwasserstoffgemisch auftrennen, quantitativ analysieren und die Komponenten identifizieren, wozu viel weniger Zeit nötig ist als mit der oben erwähnten direkten massenspektrometrischen Methode (die zudem nicht so viele Komponenten sauber zu eruieren gestattet). Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 10^{-12} g/Komponente.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der Vortrag gibt eine Übersicht einiger wesentlicher analytischer Anwendungen der Massenspektrometrie. Für die analytischen Probleme, welche in amtlichen Laboratorien oder Prüfstellen sowie in der angewandten Chemie anfallen, stehen viele neuartige und leistungsfähige massenspektrometrische Methoden zur Verfügung. Alle Stoffe, die bei Temperaturen bis etwa 400 °C einen Dampfdruck von mindestens 10^{-4} Torr entwickeln (ohne Thermolyse) können mit kommerziellen MSP. und konventionellen Probeneinlaß-Systemen untersucht werden. Thermolabile

und schwerer-verdampfbare Stoffe sind dem Direkteinlaß-System oder der Funkenionenquelle zugänglich. Feste Salze, Metalle und andere Festkörper können mit der Funkenionenquelle oder nach Auflösung mit der Thermionenquelle massenspektrometriert werden. In allen Fällen ist der Probenbedarf äußerst gering, so daß spurenanalytische Aufgaben verschiedenster Art gelöst werden können. Die organische Mikroelementaranalyse wird überflüssig, da eine präzise Messung der Molekellinie die Summenformel eines Stoffes exakt liefert, selbst bei Molekulargewichten bis zu $M = 1000$.

Die Instrumente setzen zwar eine relativ große Investierung voraus (ca. Fr. 150 000.– für ein einfach-fokussierendes; ca. Fr. 350 000.– für ein doppelt-fokussierendes MSp.). Doch sind die Informationen, die sie liefern so wertvoll, die Einsparung von Arbeitskräften für konventionelle, zeitraubende und ungenauere Analysenverfahren so groß, daß die Anschaffung leicht verantwortbar ist. Der Betrieb ist relativ einfach. Er setzt allerdings Erfahrung voraus, die heute an mehreren schweizerischen Hochschulinstituten gewonnen werden kann (Basel, Bern, Genf, Zürich ETH, Uni). Zur Auslastung eines Gerätes wäre z. B. ein zentrales massenspektrometrisches Labor für viele Amtslaboratorien von Vorteil.

Unsere massenspektrometrischen Arbeiten werden durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekt A92) unterstützt, wofür ich bestens danke. Für Mitarbeit danke ich den Herren *A. Fuchs* und *R. Taubenest*.

Zusammenfassung

Die Vielseitigkeit der Massenspektrometer (MSp.) als analytische Hilfsmittel röhrt von der Variationsmöglichkeit der Ionenquellen- und Auffängersysteme her. Eine kurze Übersicht instrumenteller Art zeigt die Grundlagen der Wirkungsweise. Die Feld-, Elektronenstoß-, Funken und Therm-Ionenquellen werden besprochen und von Auffängersystemen die elektrometrischen Detektoren (Einfach- und Doppelauffänger; Elektronenvervielfacher als interner Vorverstärker) sowie der Photoplattendetektor bei doppelt-fokussierenden Instrumenten.

Die analytischen Anwendungen betreffen: MSp. als Präzisionswaage: Atommassen; Molekülmassen. Die Genauigkeit von Molekulargewichten doppelt fokussierender MSp. erlaubt die Summenformel festzulegen.

Qualitative und quantitative Analyse von reinen Stoffen: Die Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeit ergibt oft Auskunft über die Herkunft des Stoffes (Isotopeneffekte bei H, C, O, eventuell S). Das Molekulargewicht und die isotopen Linien des Molekels legen die Elementaranalyse fest. Schließlich liefert die Elektronenstoß-Ionenquelle ein für das Verkettungsschema charakteristisches Fragmentspektrum.

Von Gemischen: Besonders die Feldionenquelle (Drahtquelle nach *Beckey*) erlaubt komplexe Gemische flüchtiger Stoffe qualitativ (Molekularlinie, isotope Linien) und quantitativ (Intensität und charakteristische Empfindlichkeit) zu analysieren. Moderne Hilfsmittel verdampfen die Probe bei schwerer-flüchtigen oder thermolabilen Stoffen erst in der Ionenquelle (Direkteinlaßsystem; Verdampfung der Probe eventuell durch den Elektronenstrahl). Dabei entstehen, besonders bei geringen Substanzmengen, zeitlich stark variable Ionenströme, so daß Simultanregistrierung aller Massen mit Photoplattendetektor nötig wird. Die darauf enthaltene Information wird mit einer elektronischen Rechenmaschine ausgewertet.

Spurenanalyse: Die MSp. können in verschiedener Weise geringste Spuren ermitteln: z. B. Isotopenverdünnungsanalyse mit stabilen Eichisotopen (bis 10^{-14} g); Funkenionenquelle (Spurenmetalle bis 10^{-3} ppm); Spuren in Gasen bis 10^{-14} g, z. B. als Substanzspezifischer Detektor für Gaschromatographie.

Verdampfbare Proben sind am leichtesten zu handhaben; doch sind mit den Funken- und Therm-Ionenquellen auch metallische und salzartige Festkörper zu untersuchen.

Summary

The many uses mass spectrometers as analytical tools are connected to the fact that several types of ion sources and ion detectors are available. A survey of the instrumental aspects shows the fundamentals of the function of a MSp. Field-ionization, electron-impact-, spark- and surface-ionization-sources are treated, and electrometric detectors, including electron-multiplier as preamplifier, as well as the photographic plate in high resolution mass spectrometry.

Analytical applications:

MSp. as a precision balance: Atomic masses; molecular masses. The accuracy of molecular masses from high resolution MSp. allows the determination of the empirical formula of a molecule.

Qualitative and quantitative analysis of pure compounds: The determination of the relative abundance of isotopes characterizes the origin of materials (isotope effects of H, C, O, S). The molecular mass and the isotopic peaks of the parent line determine the empirical formula. The electron impact mass spectrogram shows characteristic fragment ions which determine the constitution of a molecule.

Mixtures: The field emission source (wire-source of Beckey) is especially valuable for the qualitative and quantitative analysis of complex mixtures of volatile compounds. For less volatile or thermo-labile substances line-of-sight sampling is essential. The material is brought in through a vacuum lock directly at the inlet of the ion source and is evaporated there. Since the ion beam of such a sample varies in time, a simultaneous registration of all the masses is necessary and accomplished by a photographic plate in a double-focussing MSp. The detailed information from a high resolution mass spectrogram is processed by computer.

Trace analysis: The extreme sensitivity of ion detection in mass spectrometers give the possibility of several trace analytical methods: Isotopic dilution analysis with stable spike isotopes (sensitivity 10^{-14} g); spark ion source for traces in metals (sensitivity 10^{-3} ppm); traces in gases (sensitivity 10^{-14} g) f. i. as substance-specific detector for gaschromatography.

Volatile compounds are easy to handle with commercial mass spectrometers; for metals or solid compounds the spark — or surface — ionization sources must be used.

Anmerkungen

- 1 Monographische Literatur: Beynon J. H.: Mass Spectrometry, Elsevier 1960; Biemann K.: Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw Hill 1962; McLafferty F. W. (ed.): Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press 1963.
- 2 Inghram M. G. und Gomer R.: Z. Naturforschg. **10a**, 863 (1955).
Beckey H. D.: Z. Instrumentenkunde **71**, 51 (1963); Z. Naturforschg. **17a**, 1103 (1962);
Beckey H. D. und Wagner G.: Z. anal. Ch. **197**, 58 (1963).

- 3 Schumacher E.: *Helv. chim. acta* **42**, 1248 (1959), *Colloquium Spectroscopicum Internationale VIII*, 29 (1959).
- 4 Ryhage R., Stenhammar E. und von Sydow E.: *Acta chem. Scand.* **11**, 180 (1957).
- 5 Craig H.: *Geochim. et Cosmochim. acta* **3**, 53 (1953).
- Craig H. und Boato G.: *Isotopes in Ann. Rev. Phys. Chem.* **6**, 403 (1955).
- Rankama K.: *Isotope Geology*, Pergamon 1954.
- Beckey H. D.: *Z. anal. Chem.* **197**, 80 (1963).
- Schumacher E. und Taubenest R.: (unveröffentlicht).
- z. B. den Instrumenten CEC 21—110 (Consolidated Electrodynamics Corp.) oder MS-7 (Electromechanical Industries, EMI, Ltd.)
- Mehrere Präparierungsmethoden zum Funken von isolierenden Proben sind von E. Schumacher und R. Taubenest ausgearbeitet worden (meist noch unveröffentlicht), vgl. E. Schumacher, *Helv. chim. acta* **46**, 1295 (1963).
- Monographie: A. A. Smales.
- Gordon B. M., Friedman L. und Edwards G.: *Geochim. et Cosmochim. acta* **12**, 170 (1957).
- Schumacher E.: *Helv. chim. acta* **39**, 531 (1956);
Z. Naturf. **11a**, 206 (1956).
- Brunnée C., Jenckel L. und Kronenberger K.: *Z. für anal. Chemie* **197**, 42 (1963).

Diskussion

Dr. Sulser: Ist mit Wechselwirkungen zwischen Fragmenten zu rechnen?

Prof. Schumacher: Bei höherem Druck sind solche Wechselwirkungen möglich.

Prof. Schmid erkundigt sich, ob die Umlagerung zum Tropyliumion spezifisch ist.

Prof. Schumacher: Sämtliche Aromaten mit einer aliphatischen Seitenkette geben als Hauption das Tropyliumion.

Prof. Bucci erkundigt sich nach den Möglichkeiten zur Anwendung der Massenspektrometrie in der Lebensmittelchemie.

Prof. Schumacher: Die Methode könnte sich für die Untersuchung von Geruchstoffen als interessant erweisen. Sie eignet sich zur Identifikation der Maxima der Gaschromatographie und zur Analyse von Spurenelementen.

Dr. Morf befürchtet, daß die organischen Chemiker arbeitslos werden, da sich die Reindarstellung von Substanzen für analytische Zwecke erübrigt. Dagegen wird die Synthese durch die Massenspektrometrie nicht abgeklärt.

Prof. Schumacher: Durch die Massenspektrometrie wird die Konstitutionsformel abgeklärt, was für die Synthese genügt.

Dr. Winter: Die Analytik hat so viele Substanzen identifiziert, daß man mit der Synthese nicht mitkommt.

Prof. Schumacher: Doppelfokussierende Instrumente ergeben zusätzliche Informationen über die untersuchten Stoffe, die allerdings nicht leicht zu interpretieren sind.

Dr. Schetty: Ergänzen sich Massenspektrometrie und Kernresonanzmethode?

Prof. Schumacher: Sie ergänzen sich.

Zur Mikroquecksilberbestimmung

Unter den toxischen Metallen steht Quecksilber neben Arsen an vorderster Stelle, und seine Geschichte als Giftstoff reicht weit ins Altertum zurück. Aus jener Zeit sind nicht nur akute Vergiftungen bekannt, sondern es werden auch schon chronische Intoxikationen beschrieben. So berichtet *Plinius* von chronischen Quecksilbervergiftungen aus den Bergwerken von Almaden auf der iberischen Halbinsel. Um ein neueres Beispiel zu erwähnen, sei an den bekannten Quecksilberanalytiker *Stock*, Professor am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin, erinnert, der selbst an einer chronischen Quecksilbervergiftung gelitten hat, die erst nach jahrelanger, erfolgloser Behandlung erkannt wurde. Dies veranlaßte *Stock*, selbst die analytischen Methoden zum Nachweis von Quecksilber entscheidend zu verbessern und zu verfeinern.

Auch heute sieht sich der Analytiker oft vor die Aufgabe gestellt, kleinste Quecksilbermengen nachzuweisen, werden doch Quecksilbersalze immer noch häufig zu folgenden Zwecken verwendet:

- als Saatbeizmittel,
- als Fungizid zur Hemmung des Wachstums von Schimmelpilzen und andern Kleinpilzen auf Textilwaren, Holz, Leim, Farben und Lacken,
- als Desinfektionsmittel,
- in der Kosmetik,
- in der Pharmazie.

Bestimmungsmethoden

Das klassische Bestimmungsverfahren für Quecksilber beruht auf dessen Abscheidung an einem Kupferdraht und anschließender Destillation. Diese, ursprünglich von *Bardach*² und *Raaschou*^{3, 4} angewandte Methode wurde von *Stock* verfeinert und erlaubt bei genügender Übung und Erfahrung, das Quecksilber in Form kleinstter Kügelchen zu erkennen. Daß dieses Verfahren in mancherlei Hinsicht unbefriedigend ist, geht aus den unzähligen Variationen hervor, die immer wieder publiziert werden. Eine eindeutige Beurteilung der Destillate auf die Anwesenheit von Quecksilber ist nur dem Analytiker möglich, der sich dauernd mit dieser Methode beschäftigt.

In den letzten Jahrzehnten hat sich daher vermehrt das Dithizonverfahren eingebürgert, übrigens nicht nur zur Bestimmung von Quecksilber, sondern auch für andere Schwermetallanalysen. Aber auch mit Dithizon ließen sich nicht alle Schwierigkeiten beseitigen. Vor allem ist das Reagens unspezifisch, es werden daher oft zu hohe Werte gefunden, da Begleitionen oder Zersetzungprodukte (Oxidationsprodukte von Dithizon) bei der colorimetrischen Bestimmung miterfaßt werden.

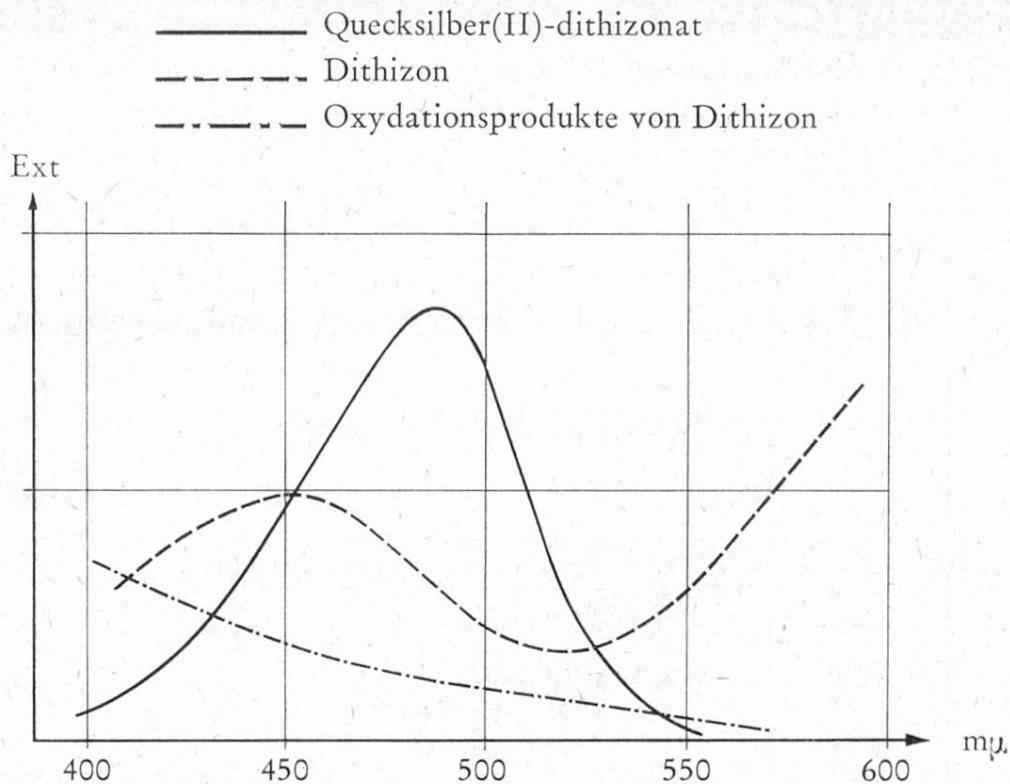


Abbildung 1

Absorptionsspektren von Quecksilberdithizonat, von Dithizon und von dessen Oxydationsprodukt⁵

In Abbildung 1 sind die Absorptionskurven von Quecksilberdithizonat, von Dithizon und von dessen Oxydationsprodukt wiedergegeben. Bei allen Wellenlängen wirken sich bei direkter Messung die Begleitstoffe störend aus.

Um fremde Metallionen zurückzuhalten wird empfohlen, Komplexbildner zugeben. Dabei entsteht jedoch ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Metallkomplex und Metalldithizonat, so daß sich immer nur ein Teil der Fremdionen abtrennen läßt, was im Dünnschichtchromatogramm sehr gut sichtbar wird. Dies wirkt sich bei der Bestimmung größerer Mengen zwar nicht aus, bei Mikrobestimmungen hingegen können sich Fehlresultate ergeben. So werden z. B. bei Anwesenheit kleinerer Kupfermengen höhere Werte für Quecksilber gefunden.

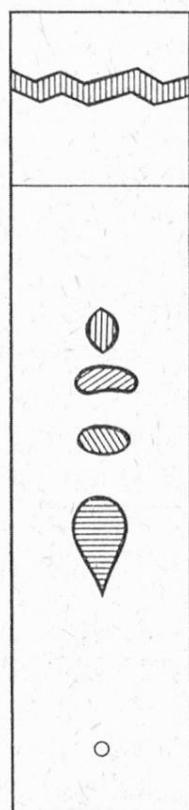
Wie wichtig eine Differenzierung zwischen Quecksilber und Kupferdithizonat ist, geht aus einer Mitteilung von Bußmann⁶ über Quecksilberbestimmungen mit Dithizon hervor. So sollen sogar beim Tragen eines Messing-Armringes (bei Ausführung der Analyse) kleine Kupfermengen in die Dithizonextrakte eingeschleppt werden.

Modifiziertes Dithizonverfahren

Dem Hauptnachteil der geringen Spezifität des Dithizonverfahrens versuchten wir folgendermaßen zu begegnen:

Bevor die Dithazonauszüge quantitativ im Spektrophotometer ausgemessen werden, findet eine dünnschichtchromatographische Reinigung statt.

Im Dünnschichtchromatogramm wird eine Auftrennung der verschiedenen Metalldithizonate des unveränderten und oxydierten Dithizons erzielt. Insbesondere kann das immer vorhandene Kupferdithizonat abgetrennt werden (siehe Abbildung 2). Als Fließmittel benützen wir Benzol.



Zone mit den verunreinigenden Metallionen

Fließmittelfront

Oxydationsprodukte von Dithizon

Quecksilberdithizonat

Kupferdithizonat

Dithizon

Startpunkt

Abbildung 2

Dünnschichtchromatogramm

Die hellrot gefärbten Flecken von Quecksilberdithizonat werden abgeschabt, der Farbkomplex aus dem Sorptionsmaterial eluiert und die klare Lösung im Spektrophotometer ausgemessen. Zunächst findet also der qualitative Nachweis im Dünnschichtchromatogramm statt und anschließend die quantitative Ausmessung im Spektrophotometer.

Das Untersuchungsmaterial wird in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat mineralisiert und die klare, fast farblose Lösung in kleinen Portionen mit einer stark verdünnten Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Es wird nur solange extrahiert, bis sich die Dithizonlösung nicht mehr verfärbt. Nach vorsichtigem Eindampfen wird ein Teil des Extraktes am Startpunkt eines Chromatogramms aufgetragen.

Dünnschichtchromatographie

Da im käuflichen Kieselgel stets größere Mengen Eisen und Zink vorhanden sind, müssen speziell präparierte Chromatographieplatten benutzt werden. Man

kann das Kieselgel vor dem Plattengießen mit Salzsäure reinigen. Einfacher ist es jedoch, die fertig gegossenen Platten vom Fließmittel Methanol-Salzsäure durchlaufen zu lassen. Die Zone mit den verunreinigenden Metallionen bildet in der oberen Hälfte einen gelben Strich. Der untere Teil der Platte kann dann zur anorganischen Dünnschichtchromatographie benutzt werden. Da sich immer noch kleinere Mengen Salzsäure auf der Platte befinden, können so nur die säurebeständigen Dithizonate (Kupfer und Quecksilber) chromatographiert werden. Über die Trennung der anderen Metalldithizonate werden wir später berichten.

Quantitative Bestimmung

Die rotgefärbte Zone des Quecksilberdithizonates wird von der Platte abgehoben, mit Methanol ausgeschwemmt, abzentrifugiert und die überstehende, klare Lösung im Spektralphotometer ausgemessen. Quecksilberdithizonat besitzt ein Absorptionsmaximum bei 483 m μ .

Empfindlichkeit

Im Dünnschichtchromatogramm lassen sich noch 0,1 µg Quecksilber gut erkennen, während bei der anschließenden spektrophotometrischen Auswertung die Nachweisgrenze etwa bei 0,2 µg liegt (entsprechend 0,04 Extinktion). Die große Empfindlichkeit erlaubt es, mit wenig Ausgangsmaterial auszukommen.

Anwendung

An Hand einiger Beispiele sei auf die Anwendungsmöglichkeiten der Methode hingewiesen:

a) Saatbeizmittel

10 Körner, die mit dem quecksilberhaltigen Saatbeizmittel «Sanagran» gebeizt waren, wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nach Mineralisation dieser schwefelsauren Lösung und Ausschütteln mit Dithizon wurde $\frac{1}{10}$ des Extraktes am Startpunkt eines Chromatogrammes aufgetragen. Die gefundenen 0,5 µg Quecksilber entsprechen somit der Menge, die sich auf einem Weizenkorn befindet.

b) Desinfektionsmittel

1. Dermaplast-Verbände enthalten als Desinfektionsmittel ein organisches Quecksilbersalz (Phenylhydrargyrum nitricum). Nach dem Auskochen einer Fläche von 5 cm² während einer halben Stunde mit 10%iger Schwefelsäure ließen sich im Dünnschichtchromatogramm des Extraktes deutliche Flecken von Quecksilberdithizonat feststellen.

2. 0,5 ml einer *Tinktur* mit Phenylhydrargyrum boricum als Wirksubstanz wurden mineralisiert und mit Dithizon extrahiert. Von diesem Extrakt wurde $\frac{1}{100}$ chromatographisch gereinigt und spektrophotometrisch ausgemessen. Dabei haben wir einen Quecksilbergehalt von 150 µg und 159 µg/0,5 ml bestimmt.

c) Textilwaren

Zur Verhütung des Entstehens von Schweißgeruch werden Textilwaren mit verschiedenen Desinfektionsmitteln behandelt, z. B. auch mit Quecksilbersalzen. Ein Paar Sanitized-Socken haben wir einenteils direkt mineralisiert, andernteils mit Schwefelsäure ausgekocht. In beiden Extrakten ließ sich Quecksilber deutlich nachweisen. Da laut Reklame die Wirkung auch nach dem Waschen erhalten bleiben soll, haben wir die Socken mehrmals gewaschen und im Waschwasser den Quecksilbergehalt bestimmt. Für den Waschtest haben wir die deutschen Normen für milde Wäsche verwendet (5%ige Seifenlösung während 30 Minuten bei 40°). Es ist aus Tabelle 1 ersichtlich, daß bereits nach der 3. Waschung praktisch alles Quecksilber von der Faser abgelöst wurde und sich nur noch Spuren auf dem Stoff befanden.

Tabelle 1
Quecksilberbestimmung an Sanitized-Textilwaren

Sanitized Socken	µg Hg/100 cm ²
Bestimmung nach Mineralisation	19
Bestimmung nach Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure	8
<hr/>	
Waschprozesse	µg Hg im Waschwasser/100 cm ²
1. Wäsche	4
2. + 3. Wäsche	10
4. Wäsche	2
5. Wäsche	1

d) Urin

Bei toxikologischen Analysen liegt der Vorteil der Methode in der Tatsache, daß nur sehr kleine Mengen von Untersuchungsmaterial benötigt werden: 50–100 ml Urin genügen zur Bestimmung. Bei akuten und chronischen Quecksilbervergiftungen liegen die Werte für Quecksilber bedeutend über der erreichten Nachweisgrenze von mindestens 0,5 µg/100 ml. Anhand zahlreicher Testversuche, bei denen wir Quecksilbermengen von 1–10 µg/100 ml Urin zusetzten, konnte gezeigt werden, daß Quecksilber quantitativ erfaßt wird und keine Verluste auftreten.

Tabelle 2
Quecksilberbestimmung in Urin

	Dünnenschicht-chromatographie	Spektrophotometer	Gefundene Menge Hg
100 ml Urin	kein Hg	0	0
100 ml Urin + 1 µg Hg	in 1/3 des Extraktes: deutlicher roter Fleck	in 1/3 des Extraktes: Ext.: 0,08	1,05 µg/100 ml

Arbeitsvorschrift

Reagentien Dithizon: 1 mg in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff
 Benzol
 Methanol
 Kaliumpermanganat
 Hydroxylaminchlorhydrat
 Salzsäure konzentriert, 36%ig
 Kieselgel(G)-Merck

Ausführung

Das Untersuchungsmaterial (z. B. 50–100 ml Urin, 50–100 ml eines schwefelsauren Extraktes) wird in schwefelsaurer Lösung (ca. 10%ig) mit 10–15 g Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler ca. 1 Stunde erwärmt. Nach Abkühlen wird Hydroxylaminchlorhydrat so lange zugesetzt, bis sich die Lösung entfärbt und alle Manganionen zu MnII reduziert sind. Die klare, fast farblose, von den Mangan(II)-ionen leicht rötlich gefärbte Lösung wird mit Dithizonlösung portionenweise ausgeschüttelt. Da auf 50–100 ml Lösung nur 5 ml Dithizonlösung verwendet werden, ist jedesmal während mindestens 3 Minuten kräftig durchzuschütteln. Sobald die Tetrachlorkohlenstofflösung grün bleibt, ist die Extraktion beendet. Nach dem Eindampfen im Vakuum wird ein aliquoter Teil der Substanz am Startpunkt eines Chromatogrammes aufgetragen.

Dünnschichtchromatographie

Chromatographieplatten:

Die mit Kieselgel-G-Merck hergestellten Platten werden in ein Gemisch von Methanol-Salzsäure (9:1) gestellt. Nachdem das Fließmittel bis zum oberen Rand gelaufen ist, werden die Platten erneut getrocknet.

Fließmittel: Benzol.

Rf-Werte:

Die Steighöhe der einzelnen Komplexe hängt vom Trocknungsgrad und Salzsäuregehalt der Platten ab.

Dithizon	0,4–0,5
Kupferdithizonat	0,5–0,6
Quecksilberdithizonat	0,6–0,7
Oxydationsprodukt von Dithizon	0,7–0,8

Spektrophotometrie

Der rotgefärbte Fleck von Quecksilberdithizonat wird von der Chromatographieplatte abgekratzt und mit 3 ml Methanol in einem Zentrifugenglas aufgeschwemmt. Nach dem Abzentrifugieren wird die klare, rotgefärbte Lösung im Spektrophotometer ausgemessen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 483 m μ .

Zusammenfassung

Die Kombination des Dithizonverfahrens mit der Dünnschichtchromatographie stellt eine einfache, spezifische Methode zur Bestimmung von Quecksilber in kleinen Mengen

dar. Der Zeitbedarf ist gering, die Arbeitstechnik einfach, so daß die Bestimmung auch von Laborhilfspersonal ausgeführt werden kann.

Summary

The unspecificity of dithizone reagens makes a further characterization of mercury dithizone necessary before the definitive spectrophotometric determination is carried out. To this purpose thin layer chromatography can be employed.

By this proceeding mercury dithizone may be separated from further metals like copper, lead, zinc. The new method is easy to handle and a mercury determination can be carried out within three hours only.

Literatur

- 1 Stock A.: Ztschr. f. angew. Ch., **39**, 461—488 (1926).
- 2 Bardach B.: Chem. Ztg., **24**, 816 (1901).
- 3 Raaschou P. E.: Ztschr. f. analyt. Ch., **49**, 172 (1910).
- 4 Salkowski E.: Zeitschr. f. physiolo. Ch., **72**, 387, **74**, 410 (1911).
- 5 Iwantscheff G.: «Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse», Verlag Chemie, Weinheim.
- 6 Bußmann G.: Pharm. Acta Helv., **38**, 690 (1963).

W. Kübler, EMPA, St. Gallen:

Nachweis und quantitative Bestimmung von Phosphaten in Waschmitteln mit Hilfe der Papierchromatographie

Im heutigen Zeitalter der Waschautomaten und der damit verbundenen Bestrebungen zur Vereinfachung des Waschprozesses sind die kondensierten Phosphate sowohl aus seifen- wie aus synthetischen und kombiniert synthetisch-seifenhaltigen Waschmitteln nicht mehr wegzudenken.

Die kettenförmig aufgebauten, kondensierten Phosphate, heute als «Polyphosphate» bezeichneten Verbindungen stellen die wichtigsten Builders in unseren modernen Waschmitteln dar und sind in den Handelsprodukten etwa zu 15 % bis 60 % enthalten. Die Dosierung dieser Phosphate ist in einem guten Markenwaschmittel so bemessen, daß es ohne weiteres möglich ist, selbst bei sehr hohen Wasserräten zu einer weitgehend kalk- bzw. inkrustierungsfreien Wäsche zu gelangen. In der Folge sei einiges über die waschtechnischen Eigenschaften sowie über die Entwicklung der kondensierten Phosphate erwähnt.

Den Polyphosphaten werden hauptsächlich drei Eigenschaften zugeschrieben, nämlich:

1. das Komplexbindungsvermögen für mehrwertige Kationen;
2. das Peptisier-, Dispergier-, Suspensions- und Emulsionsstabilisierungsvermögen;
3. der fördernde Einfluß auf die Oberflächenaktivität vieler kapillarwirksamer Substanzen in wäßriger Lösung im Sinne einer Steigerung der Netzkraft und

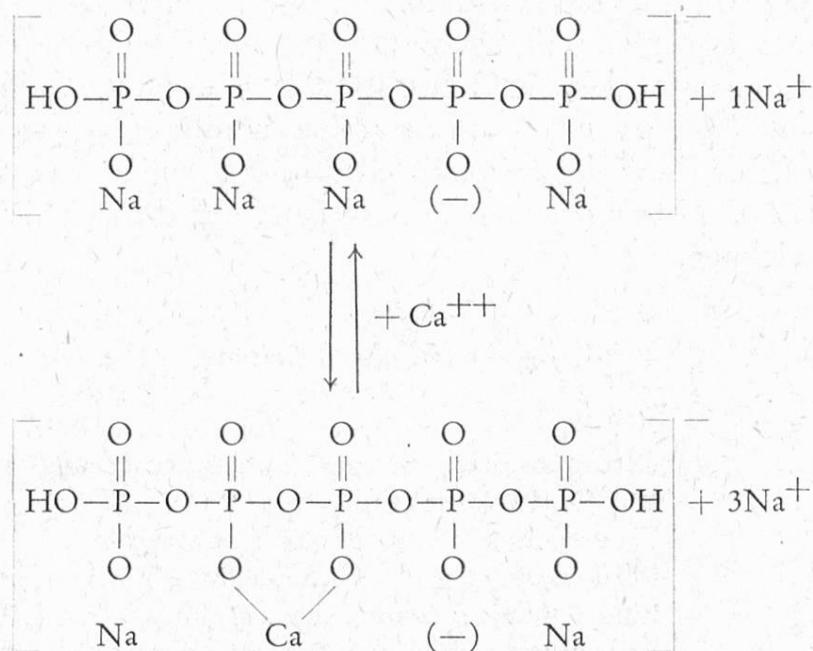
der Waschwirkung solcher Systeme (= Dispergierwirkung auf grenzflächenaktive Stoffe!).

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Polyphosphate für waschtechnische Zwecke ist die Fähigkeit, Calcium- und Magnesiumionen zu «maskieren» (entionisieren), so daß man damit die Unschädlichkeit der Härtebildner des Wassers erreicht (Weichmachereffekt).

Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Tatsache, daß die Affinität des Phosphatanions zu verschiedenen Kationen verschieden stark ist und demzufolge beim Zusatz eines bestimmten Kations zur Lösung eines Natriumpolyphosphates die undissozierten Anteile von Natriumionen durch die zugesetzten Kationen ersetzt werden, wodurch diese maskiert sind. Nach Thilo¹ bezeichnet man diesen Vorgang als Ionenaustausch, analog den Vorgängen an organischen Ionenaustauscherharzen.

Abbildung 1

Schematische Darstellung des Ionenaustausches an einem Polyphosphat



Aus der Broschüre «Coriagen in der Lederindustrie», S. 75 (1960), der Firma Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen am Rhein.

Industrieversuche der Firma Knapsack-Griesheim AG ergaben für das Kalkbindevermögen bei 20 °C die folgenden Relationen:

100 g Natriumpyrophosphat binden	3,85 g Calcium
100 g Natriumtripolyphosphat binden	11,55 g Calcium
100 g Natriumpolyphosphat binden (Grahamsalz)	16—18 g Calcium

Das Kalkbindevermögen ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration, dem pH-Wert und der Anwesenheit von Fremdionen. Die Polyphosphate haben des weiteren die Fähigkeit, Niederschläge von Kalkseife und Calciumcarbonat aufzu-

lösen und zwar mit zunehmender Kettenlänge stärker, weshalb die erforderlichen Phosphatmengen abnehmen. Außerdem kommen ihnen in Kombination mit waschaktiven Substanzen die erwähnte günstige Beeinflussung der Oberflächenaktivität und eine dispersions- und emulsionsstabilisierende Wirkung zu. Die Beständigkeit der Polyphosphate in wässriger Lösung ist im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich am besten, zusätzlich aber noch abhängig von der Temperatur, Konzentration und Kationen. Die Bedeutung der Polyphosphate erkennt man am Weltverbrauch, der für das Jahr 1959 auf eine Million Tonnen geschätzt wird.

Der Einbau der Polyphosphate in die Waschmittel erfolgte erstmals im Jahre 1933 auf Grund umfangreicher Arbeiten von *Lind*². Für die pulverförmigen Waschmittel kommen fast ausschließlich die Natriumsalze der Di-(Pyro-) und Tripolyphosphorsäure zur Anwendung.

Die wissenschaftlichen Arbeiten über das Gebiet der kondensierten Phosphate kann man mit denjenigen von *Berzelius* im Jahre 1816 beginnen lassen, als er über höhere Phosphorsäuren aus Orthophosphorsäure, insbesondere «Metaphosphorsäure» für die Eiweißfällung, berichtete. Im Jahre 1833 nahm *Graham* bereits eine Einteilung der Phosphate in Ortho-, Pyro- und Metaphosphate vor. *Fleitmann* und *Henneberg* entdeckten im Jahre 1848/49 Säuren, die in ihren Reaktionen zwischen Pyro- und Metaphosphorsäure standen, nämlich die sogenannten «Polyphosphorsäuren». Zur Vervollständigung seien noch einige weitere Namen von Forschern erwähnt, die für die neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Phosphate verantwortlich zeichnen.

Tabelle 1
Wissenschaftliche Arbeiten

Jahr	Autor	Arbeit
1912	<i>Kroll</i>	Ultraphosphate, in der Zusammensetzung zwischen (HPO_3) und (NaPO_3) stehend.
1923	<i>Pascal</i>	Untersuchungen an «Metaphospaten».
1935	<i>Bouillé</i>	Röntgenographische Untersuchungen an «Metaphospaten».
1937	<i>Huber</i>	Eingehende Forschung des Triphosphates $\text{N}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.
1944	<i>Samuelson</i>	Anwendung der stufenweisen Titration zur Endgruppenbestimmung der Polyphosphate (Mol. Gew.) und damit deren durchschnittliche Kettenlänge (= Kondensationsgrad).
1948	<i>Thilo</i>	Einteilung der kondensierten Phosphate in kettenförmige Polyphosphate und ringförmige Metaphosphate.
1950		
1952	<i>Ebel</i>	Einführung der Papierchromatographie für kondensierte Phosphate.
1953	<i>Grunze</i> und <i>Thilo</i>	
usw.		

Die langsame Entwicklung in der wissenschaftlichen Erforschung der kondensierten Phosphate ist mit ein Grund dafür gewesen, daß die Nomenklatur bis heute noch nicht einheitlich gehandhabt wird, was immer wieder zu Mißverständnissen führt.

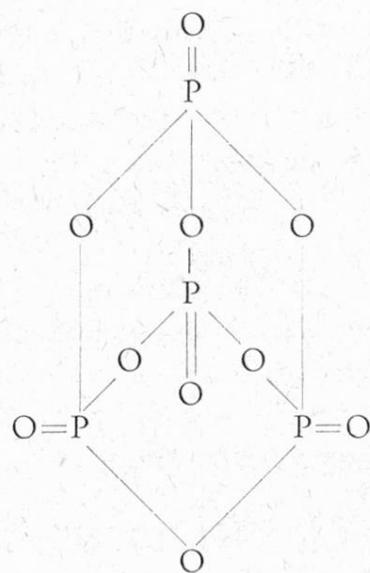
Für den heute anerkannten Oberbegriff «kondensierte Phosphate» existieren noch andere Begriffe wie z. B. «polymere» bzw. «anhydrische Phosphate». Et-

welche Verwirrung stellt auch die unrichtige Anwendung der Bezeichnung «Metaphosphat» oder «Hexametaphosphat» dar, welche auf das Jahr 1833 zurück geht, als *Graham* das nach ihm benannte Salz zur Hauptprobe als Metaphosphat auffaßte. *Fleitmann* und *Henneberg*³, später noch *Tammann*⁴ hatten damals auf Grund ihrer Molekulargewichtsuntersuchungen die Formel $(\text{NaPO}_3)_6$ aufgestellt und nannten dieses Salz «Hexametaphosphat». Diese Bezeichnung hat sich bis heute hartnäckig erhalten, obwohl in der Zwischenzeit festgestellt worden ist, daß Grahamssalz nicht hexamer, sondern ein hochpolymeres verknäueltes Kettenmolekül der allgemeinen Formel $[(\text{NaPO}_3)_x \text{H}_2\text{O}]$ darstellt und x im weitesten Sinne in der Größenordnung von 20 bis 300 variieren kann. Das Verhältnis von Na_2O zu P_2O_5 beträgt praktisch 1. Trotz diesem für die eigentlichen Metaphosphate gelgenden Molverhältnis liegt kein Metaphosphat vor. Die Bezeichnung Metaphosphat sollte für die kondensierten Phosphate mit Ringstruktur gebraucht werden. Hieraus ist des weiteren ersichtlich, daß die in dem Büchlein «Seifen und Waschmittel» angegebene Bezeichnung «Polymetaphosphat» ebenfalls falsch ist und daher durch «Grahamsalz» oder «Graham's Natriumpolyphosphat» ersetzt werden muß.

Die Chemie der Phosphate

Die Grundsubstanz, von der sich alle Phosphate ableiten, ist das Phosphorpentoxyd (P_2O_5)₂.

Abbildung 2
Phosphor-Pentoxyd



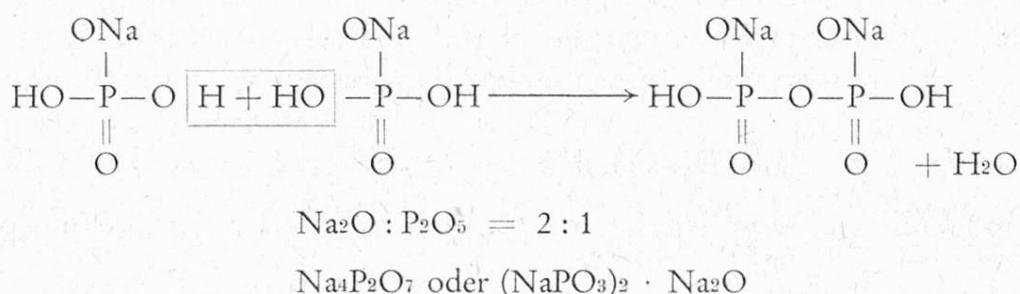
Aus der strukturellen Darstellung sind die beiden folgenden Bauprinzipien erkennbar:

1. die Koordinationszahl des Phosphors gegenüber Sauerstoff ist immer 4, d. h. jedes Phosphoratom ist von 4 Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben;
2. die Verknüpfung mehrerer Phosphoratome in einem Molekül erfolgt über Sauerstoffatome, niemals sind zwei Phosphoratome direkt miteinander verbunden.

Löst man Phosphorpentoxid in Wasser auf, so erhält man die Mono(Ortho)-phosphorsäure, die das eigentliche Ausgangsmaterial für alle technisch wichtigen Phosphate darstellt.

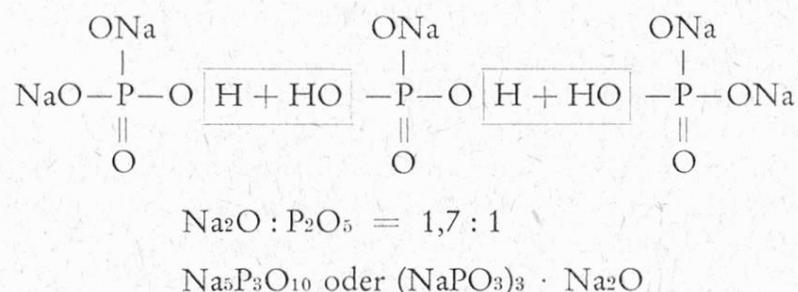
Alle kondensierten Phosphate entstehen durch Austritt eines oder mehrerer Moleküle Wasser (thermische Entwässerung) aus der Monophosphorsäure oder aus sauren Monophosphaten. Durch den Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Mononatriumdihydrogenmonophosphat entsteht das saure Dinatrium-dihydrogendiphosphat, saures Pyrophosphat genannt, welches zufolge der noch vorhandenen Wasserstoffatome durch Erhitzen auf höhere Temperaturen zu einem mehr als 2 P enthaltenden Polyphosphat weiter kondensiert werden kann.

*Abbildung 3
Bildung von Pyrophosphat*

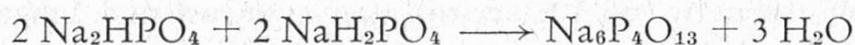


In analoger Weise verläuft die Bildung von Tripolyphosphat, auch Triphosphat genannt, wovon es zwei recht stabile Kristallmodifikationen gibt, die sich durch das Röntgendiagramm, die Hydratationsgeschwindigkeit usw. unterscheiden.

*Abbildung 4
Tripolyphosphat*

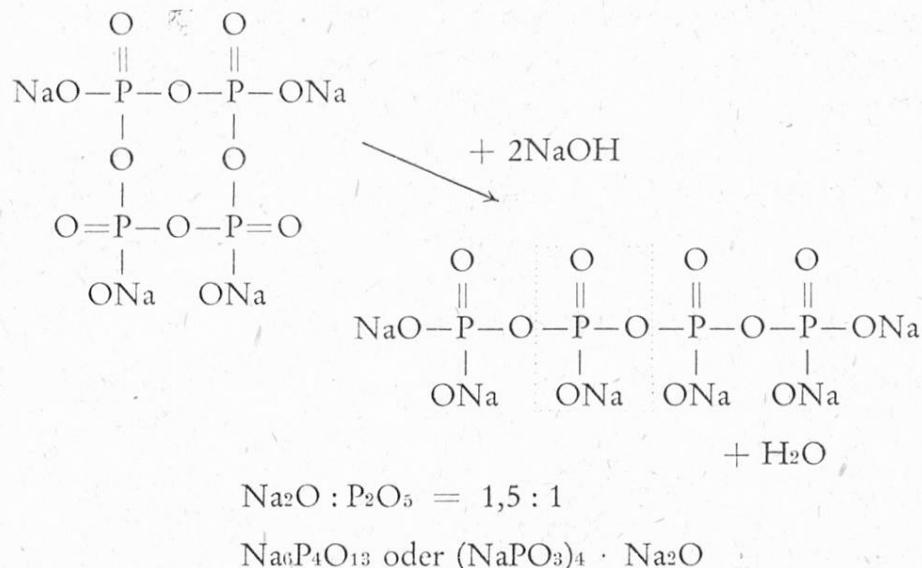


Das in der polymer homologen Reihe folgende Tetrapolyphosphat, auch Tetraphosphat, Quadraphos oder Poliron genannt, lässt sich nicht durch thermische Wasserabspaltung aus Monophosphaten entsprechend der Gleichung



gewinnen. Die Herstellung des einheitlichen öligen Produktes erfolgt über die Alkalispaltung (Hydrolyse) von echtem, ringförmigen Tetrametaphosphat.

Abbildung 5
Tetrapolyphosphat



Das durch direktes Erschmelzen und Abkühlen erhaltene, ebenfalls als «Tetrapolyphosphat» bezeichnete Produkt stellt ein Gemisch von Di-, Tri-, Tetra- bis etwa Oktapolypolyphosphat neben ganz geringen Anteilen höher kondensierten und ringförmiger Phosphate dar, die man im Papierchromatogramm nachweisen kann.

Definierte Polyphosphate mit mehr als 4 P-Atome können bis heute noch nicht in technischem Maßstab hergestellt werden.

Wird Mononatriumdihydrogenmonophosphat unter Zusatz freier Phosphorsäure bei einem Verhältnis von Na_2O zu P_2O_5 kleiner 1 bei höherer Temperatur entwässert, so entstehen saure Polyphosphate, auch Ultraphosphate genannt. Sie verhalten sich ähnlich in der Anwendungstechnik wie das Grahamsalz.

Die Darstellung des echten ringförmigen Trimetaphosphates erfolgt einfach aus NaH_2PO_4 während das Tetrametaphosphat nur über das Kupfersalz $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ darstellbar ist, indem durch Erhitzen Wasser abgespalten und Kupfertetrametaphosphat erhalten wird. Durch doppelte Umsetzung mit Natriumsulfid entsteht das kristallisierbare Tetrametaphosphat $(\text{NaPO}_3)_4$.

Alle kondensierten Phosphate können durch Einwirkung von Wasser über verschiedene Zwischenstufen wieder in Monophosphat (= Ortho) rückgewandelt werden. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist abhängig von der Konzentration an Phosphat, der Temperatur, dem pH-Wert und noch weiteren Faktoren. Neben Wasserstoff- und Hydroxylionen können andere Kationen den Vorgang katalysieren.

Interessant ist die Tatsache, daß die Hydrolyse von hochpolymeren Phosphaten in neutralem Milieu neben Monophosphat auch Trimetaphosphat liefert. Eine Erklärung für diese nicht erwartete Reaktion wird mit der Faltung oder Verknäuelung der gelösten Polyphosphatkette in Zusammenhang gebracht.

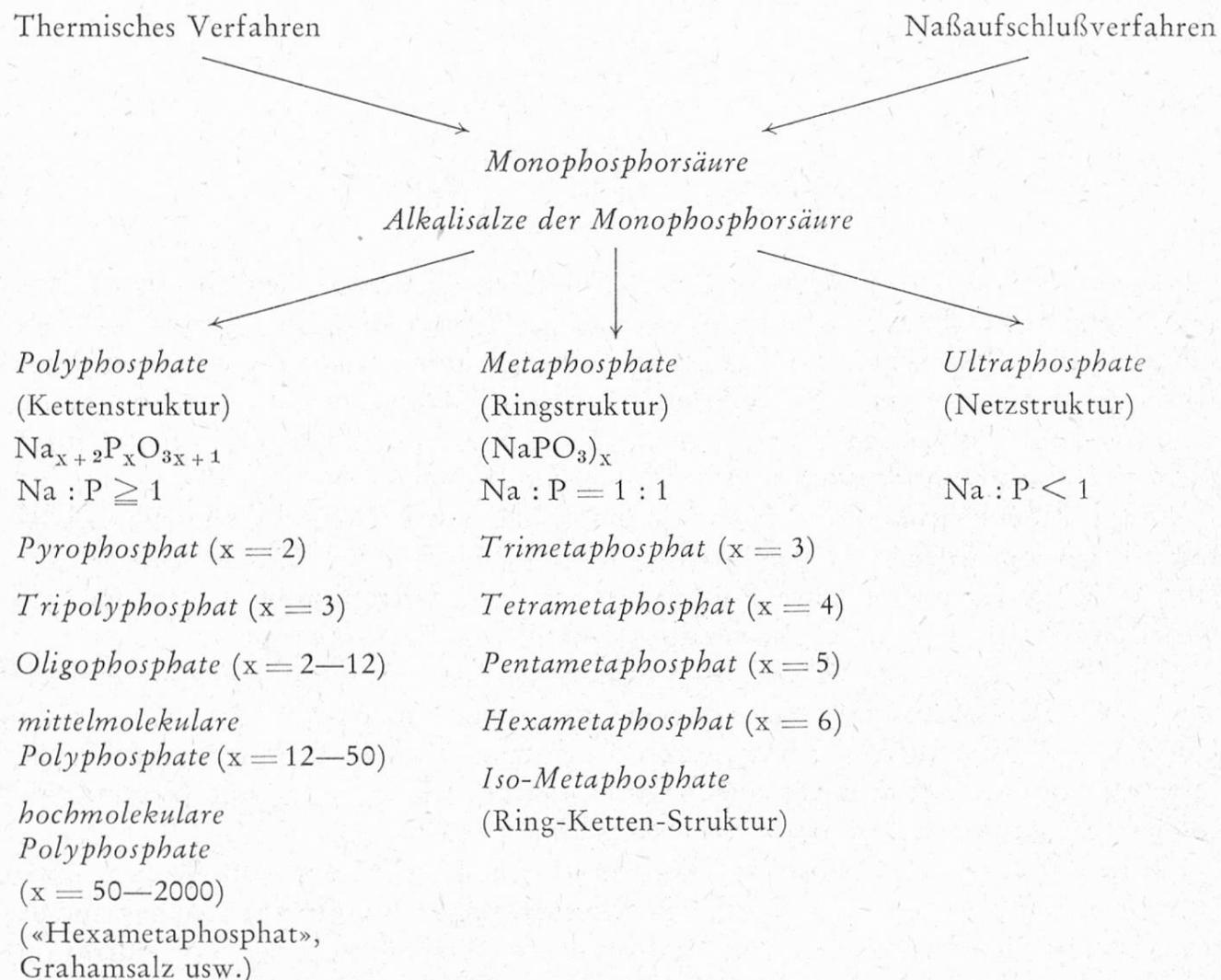
Für die Praxis ist es wichtig zu wissen, daß der hydrolytische Abbau bei den meisten Anwendungsarten so gering ist, daß die Wirkung der Phosphate kaum be-

einrächtigt wird. Lösungen von Polyphosphaten sind bei Zimmertemperatur und im pH-Bereich von 7–10 praktisch stabil.

In der nachfolgenden Tabelle werden einige Qualitätsmerkmale von Polyphosphaten als Aufbaustoffe für Waschmittel aufgezeigt.

*Tabelle 2
Einteilung der kondensierten Phosphate*

Rohphosphat (Phosphorit, Apatit)



Angaben aus der Broschüre «Altes und Neues über kondensierte Phosphate»
von Hermann Rudy, S. 11 (1960).

Von der analytisch-chemischen Seite her entspricht es immer mehr einem Bedürfnis die in modernen Waschmitteln und ähnlichen Produkten vorkommenden Phosphate qualitativ und auch rasch quantitativ zu erfassen.

Tabelle 3
Vereinfachende und Zusammenfassende Qualitätsmerkmale über kondensierte Phosphate
als Aufbaustoffe für Waschmittel

Eigenschaften	Diphosphat	Triphosphat	Graham-Salz
P ₂ O ₅	53,4 %	58,0 %	69,6 %
pH (5 g/l)	10,0	9,5	6,8
Wasserenthärtung	+	++	+++
Lösungsvermögen von Kalk und Kalkseife	+	++	+++
Stabilisierung von Perborat	+	—	— —
Hygroskopizität	nicht	kaum	sehr stark
Aschegehaltverhindernd	+	++	+++
Thermische Beständigkeit der Lösung	gut	schwach	schlecht
Korrosionswirkung	wenig	stark	sehr stark
Hydratisierung	keine	sehr starke	kaum
Wasch- und Emulgierkraft bei gleichem pH-Wert	gut	sehr gut	ausgezeichnet

Angaben aus «Schweizer Archiv», November (1958), H. Stüpel

Die Analyse der Phosphate

Ganz allgemein darf man sagen, daß Nachweis und Bestimmung definierter Einzelphosphate, wie Mono- (Ortho-), Di- (Pyro-), Triphosphat oder auch Graham-salz, keine allzu großen Schwierigkeiten bereiten. Erst im Gemisch und insbesondere bei Anwesenheit von mittel- und hochkondensierten Polyphosphaten können sich Komplikationen einstellen, die vielfach zu recht unsicheren Ergebnissen führen.

Aus einem Gemisch wird gemäß Angaben im Büchlein «Seifen und Waschmittel» (Verlag Hans Huber, Bern) Monophosphat maßanalytisch als Ammonium-phosphormolybdat, Diphosphat gravimetrisch als Zinkpyrophosphat, hochmolekulare Polyphosphate nach Fällung mit Benzidinhydrochlorid und anschließender Hydrolyse maßanalytisch als Ammoniumphosphormolybdat und Tripolyphosphat aus der Differenz von Gesamtphosphat und Summe der drei Einzelbestimmungen ermittelt. Eine weitere Hilfe für die Analytik der Phosphate stellt die Aufnahme potentiometrischer Titrationskurven dar. Aus der Steilheit des Kurvenverlaufs im Aequivalenzpunkt kann auf die Stärke der titrierten Säure geschlossen werden.

Eine neue und umwälzende Phase trat mit der Einführung der Säulen- und Papierchromatographie für kondensierte Phosphate ein. Eigene Versuche zur quantitativen säulenchromatographischen Trennung und Bestimmung kondensierter Phosphate führten jedoch nur teilweise zum Ziel.

Das heute zur Sprache kommende und sich bisher bewährte Verfahren basiert auf der *papierchromatographischen Trennung* der einzelnen Phosphatkomponten.

Die hierzu grundlegenden Arbeiten wurden offenbar unabhängig voneinander an drei verschiedenen Stellen dieser Welt durchgeführt. Es handelt sich dabei in Europa um die

Arbeiten von *Ebel*, in Kanada von *Westman* und in Japan von *Ando* u. a. In Deutschland haben zuerst *Grunze* und *Thilo* darüber berichtet; weitere Arbeiten erschienen von *Crowther*, *Gerritsma* und *Frederiks*, *Köberlein* und *Mair-Waldburg* und *Karl-Kroupa*.

Qualitativer Nachweis von Phosphaten

Prinzip: Die Phosphatkomponenten werden durch die Rundfilterchromatographie aufgetrennt und die erhaltenen Phosphatzonen durch geeignete Reagentien sichtbar gemacht. Die Methode eignet sich zum Nachweis von Mono-, Di-, Tri-, mittel- und hochkondensierten Polyphosphaten nebeneinander.

Ausführung: Waschmittel, welche synthetische waschaktive Substanzen oder nur wenig Seife neben größeren Mengen von Syndets enthalten, können für den Nachweis direkt verwendet werden. Man erhält die Ausgangslösung, indem man 2 g Waschmittel in 50 ml Wasser löst. Bei seifenhaltigen Waschmitteln versetzt man die Ausgangslösung unter dauerndem Rühren solange mit Methanol bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Methanol gewaschen und in 50 ml Wasser gelöst.

Auf einem klimatisierten Rundfilter (*Schleicher & Schuell*, 2043 a, mit Salzsäure phosphatfrei gewaschen) bezeichnet man den Mittelpunkt, schneidet einen Sektor von etwa 45° derart heraus, daß derselbe noch auf einer Breite von 2 mm mit dem übrigen Filter verbunden bleibt und bringt mit Hilfe einer Kapillarpipette ca. 0,01 ml Untersuchungslösung auf den Filtermittelpunkt. Gegebenenfalls kann ein entsprechendes Papierchromatogramm mit Testlösung angesetzt werden, um etwelche Schwierigkeiten bei der Interpretierung der Phosphatzonen auszuschalten. In eine Petrischale von 11 cm Durchmesser werden 30 ml Laufmittel (Ansatz: 75 ml Isopropanol, 25 ml Wasser, 5 g Trichloressigsäure und 0,3 ml Ammoniak 25%ig) gegeben, das Filter auf den Rand der Schale gelegt, den ausgeschnittenen Sektor in das Laufmittel getaucht und das Filter mit einer gleich großen Petrischale zudeckt. Man läßt die Chromatogramme bei Zimmertemperatur solange laufen, bis die Lösungsmittelfront den Rand der Schalen erreicht, was etwa 2–4 Stunden braucht. Die Papiere werden dann an der Luft getrocknet, mit dem Fällungsreagens besprüht (Ansatz: 1 g Ammoniummolybdat, 85 ml Wasser, 10 ml 1 normale Salzsäure und 5 ml Perchlorsäure 60%ig), 3–5 Minuten bei 70–100 °C getrocknet und anschließend zur Sichtbarmachung der Phosphatzonen mit einer Ultraviolet-Lampe belichtet. In Ermangelung einer Quarzlampe kann das Molybdänblau durch Besprühen mit einer Benzidinlösung (Ansatz: 0,05 g Benzidin, 5 ml Eisessig auf 100 ml verdünnt und 10 ml Ammoniak 25%ig) erzeugt werden. Eine dritte Möglichkeit der Entwicklung kann in einer ersten Behandlung des trockenen Chromatogrammes mit einer Eisenchloridlösung (Ansatz: 1 g Eisenchlorid auf 1000 ml Aceton und 1 Tropfen konz. Salzsäure) während 2 Minuten, dem Zwischentrocknen und einer zweiten Behandlung mit einer Sulfosalicylsäurelösung (Ansatz: 5 g Sulfosalicylsäure auf 1000 ml Aceton/Aethanol im Verhältnis 1:1) bestehen, wobei die Phosphatzonen weiß bleiben und alles übrige rosafarben erscheint.

Auswertung: Durch Vergleich mit einem Testchromatogramm können die Phosphatkomponenten identifiziert werden, wobei die Monophosphate am weitesten wandern, gefolgt von den Di- und Tripolyphosphaten. Die mittelkondensierten Phosphatkomponenten mit einem Kondensationsgrad von 4–10 bilden zwischen dem Startpunkt und der Position des Tripolyphosphates weitere, oft ineinanderfließende Zonen. Hochkondensierte Polyphosphate mit einem Kondensationsgrad von über 10 verbleiben am Startpunkt und lassen sich auf Grund dieses Verhaltens nachweisen.

Quantitative Bestimmung von Phosphaten

Als quantitative Bestimmungsmethode gelangte diejenige von *Heinerth*⁵ zur Anwendung. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Mono-, Di-, Tripoly- und Polyphosphat d. h. Gesamtheit aller höher kondensierten Polyphosphate ab einem Kondensationsgrad 4.

Prinzip: Die Phosphatkomponenten werden papierchromatographisch getrennt, sichtbar gemacht, die Phosphatzonen ausgeschnitten, mit Perchlorsäure verascht, hydrolysiert und die Gehalte unter Verwendung von Eichkurven colorimetrisch als «Phosphormolybdänblau» bestimmt.

Ausführung: Waschmittel, welche vorwiegend synthetische waschaktive Substanz und keine oder nur wenig Seife enthalten, können direkt verwendet werden. Aus seifenhaltigen Waschmitteln ist die Seife zuvor nach «Seifen und Waschmittel», S. 62 (1955), durch Extraktion mit Aethanol und Auswaschen mit Methanol und Aether zu entfernen und der Rückstand trocken zu saugen.

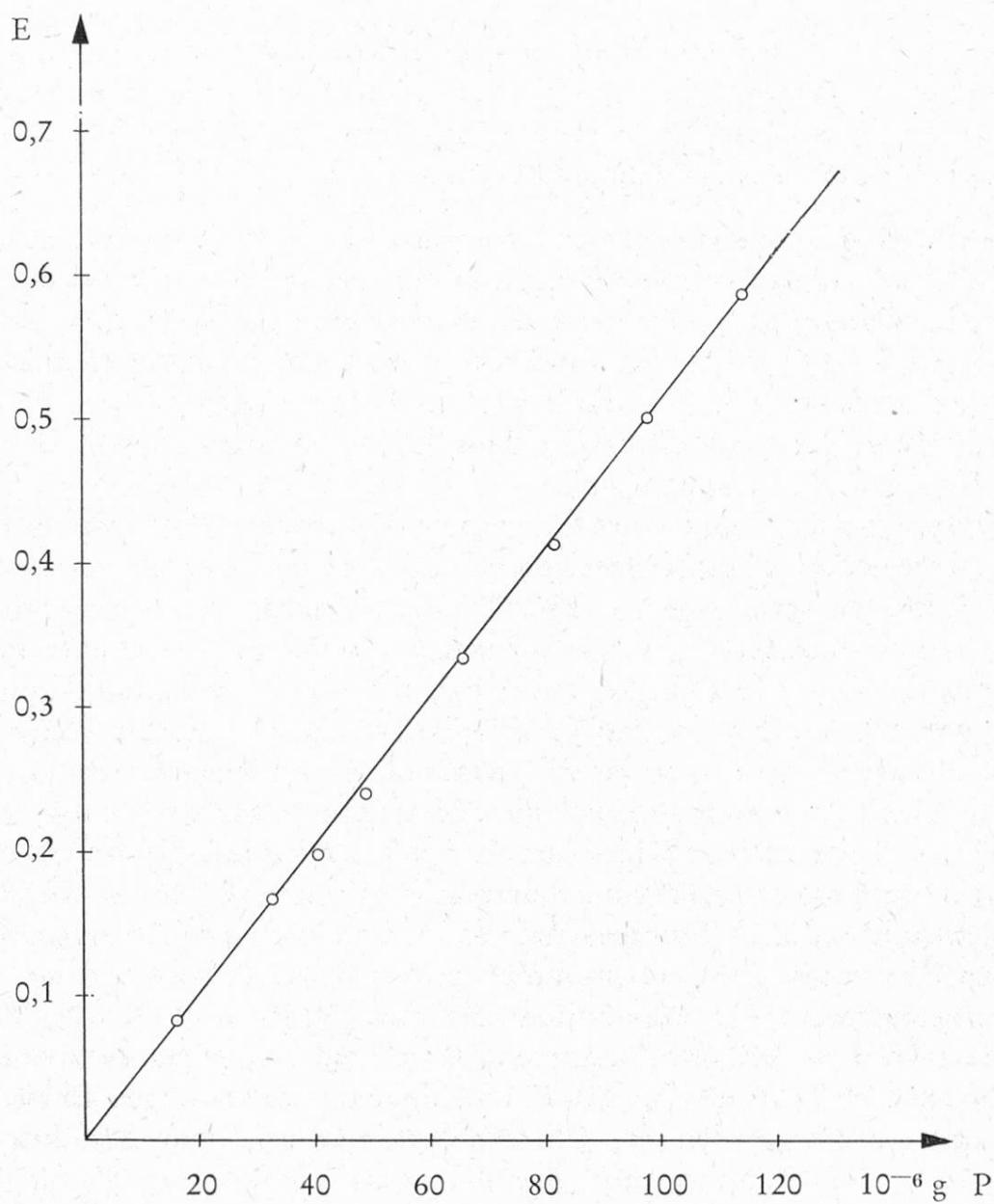
Die Einwaage zur Herstellung der Phosphatlösung ist so zu bemessen, daß pro ml etwa 2–5 mg P₂O₅ enthalten sind.

3 cm vom unteren Rand eines Chromatographiepapiers (*Schleicher & Schuell*, 2043 a, mit Salzsäure phosphatfrei gewaschen) entfernt, werden mit einer Mikropipette 0,05 ml (entsprechend 100–250 Gamma P₂O₅) der frisch zubereiteten Probelösung aufgebracht. Ohne zu Trocknen wird das Chromatographiepapier in ein verschließbares Glasgefäß, in unserem Fall in die Entwicklungskammer nach *Koether*, gebracht, wobei das Papier in spiralförmig aufgerolltem Zustand 1 cm tief in das Laufmittel (Ansatz: 80 ml Aethanol, 20 ml Wasser, 5 g Trichloressigsäure und 0,3 ml Ammoniak 25%ig reicht. Die Apparatur wird am zweckmäßigsten in einem klimatisierten Kühlraum von 5 °C oder im Eisschrank aufgestellt. Wenn die Lösungsmittelfront vom Startpunkt aus etwa 25 cm gestiegen ist, was je nach Laufmittel 16–24 Stunden dauert, werden die Chromatogramme herausgenommen, abtropfen gelassen, im Trockenschrank getrocknet und mit dem Fällungsreagens (Ansatz: 4 g Ammoniummolybdat (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4N₂O, und 5 g Ammoniumnitrat in 100 ml Wasser gelöst und 10 ml Salpetersäure d 1,4) besprührt. Nach dem Trocknen bei 80–100 °C bis zur vollständigen Entfernung der freien Salpetersäure werden die Chromatogramme mit dem Reduktionsreagens (Ansatz: 150 g Natriumpyrosulfit, 5 g Natriumsulfit und 1 g Metol, 4-Methyl-

aminophenolsulfat in 500 ml Wasser) besprüht, bis die blauen Zonen gut sichtbar werden.

Man schneidet die blauen Phosphatzonen aus, bringt jede für sich getrennt in ein 50 ml Becherglas aus Jenaer-Geräteglas 20 und übergießt je mit 3–5 ml Perchlorsäure 60- oder 70%ig. Man erhitzt vorsichtig mit einer Sparflamme (Explosionsgefahr!) Die Lösung wird dunkel, beginnt zu sieden und klärt sich innerhalb weniger Minuten. Nach dem Abkühlen unter 100 °C fügt man 15 ml Wasser hinzu, bringt einen Siedestab aus Glas in die Lösung und kocht über kleiner Flamme mindestens 10 Minuten, um noch vorhandene kondensierte Phosphate zu hydrolysern. Die Lösung wird quantitativ in ein 50-ml-Maßkölbchen gespült, 5 ml Natriummolybdatlösung (Ansatz: 2,5 g Natriummolybdat, $\text{Na}_2\text{Mo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in

Abbildung 6
Eichkurve



100 ml Wasser) und 2 ml Hydrazinsulfatlösung (Ansatz: 0,15 g Hydrazinsulfat in 100 ml Wasser) zugesetzt und das Maßkölbchen in siedendem Wasserbad genau 20 Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man mit Wasser zur Marke auf und schüttelt gut durch.

Anschließend wird die Extinktion bzw. die Durchlässigkeit der durch «Phosphormolybdänblau» gefärbten Lösung mit einem Spektralphotometer unter Verwendung einer 1 cm-Präzisionsplanküvette bei einer Wellenlänge von 600 nm gegen die Blindlösung ausgemessen.

In gleicher Weise und bei gleicher Wellenlänge wird mittels Monokaliumdihydrogenmonophosphatlösungen (KH_2PO_4) von bekannten Gehalten eine Eichkurve (Abbildung 6) für den Bereich von 0 bis 250 Gamma P_2O_5 bzw. von 0 bis 109 Gamma P. Es empfieilt sich, die Eichkurve zu kontrollieren, wenn neue Papierseindungen, frische Reagentien und neue Mikropipetten verwendet werden.

Bemerkungen zum Verfahren: Es ist wichtig, daß die chromatographische Trennung bei möglichst tiefer Temperatur, mindestens aber 5°C , vorgenommen wird, da sonst die Hydrolyse der Phosphate die Resultate zu Ungunsten der Di- und Tripolyphosphate verfälschen könnte. Die für den Aufschluß vorgesehenen Glasgefäße müssen zuvor durch einen Blindversuch auf ihre Eignung geprüft werden. Es kann vorkommen, daß bei gewissen Glassorten nach Zugabe der üblichen Reagentien für die Phosphor-Molybdänblaubildung blaue Lösungen erhalten werden.

Ruf, Glandorf und Gehrig⁶ fanden gemäß ihrer Veröffentlichung «Zum Nachweis von Mono- und Polyphosphaten in phosphatfrei bezeichneten Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung und zur Brühwurstherstellung», daß die R_f -Werte von Natriumcitrat und Natriumchlorid mit denjenigen von Orthophosphat bzw. von Pyrophosphat zusammenfallen. Während die Blaufärbung des Citronensäurefleckens nach einigen Stunden verschwindet, bleibt der Kochsalzflecken bestehen oder wird sogar noch intensiver bräunlich-blau. Es kann somit durch Anwesenheit von Kochsalz Diphosphat vorgetäuscht werden. Bei der quantitativen Bestimmung entfällt die beschriebene Fehlermöglichkeit.

Durchgeführte Versuche: Das beschriebene Phosphat-Bestimmungsverfahren wurde anhand von 4 Phosphat-Modellgemischen geprüft, wobei die folgenden Phosphate zur Anwendung gelangten:

Trinatriummonophosphat	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Tetranatriumdiphosphat	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Natriumtriphosphat	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Graham-Salz («Graham's Natriumpolyphosphat»)	$[(\text{NaPo}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Aus der qualitativen papierchromatographischen Reinheitsprüfung konnte ersehen werden, daß Tripolyphosphat merkliche Mengen an Diphosphat enthalten muß. Die diesbezüglich vorgenommene quantitative Bestimmung der papierchromatographisch aufgetrennten Phosphate ergab für das Tripolyphosphat einen Gehalt von 5,6 % Diphosphat. Die Modellgemische wurden diesbezüglich korrigiert.

Tabelle 4
Phosphat-Modellgemische

Modellgemisch	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$[(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}]$
1	25 %	27,1 %	35,4 %	12,5 %
2	38,6 %	32,4 %	29,0 %	—
3	20 %	23,4 %	56,6 %	—
4	—	33,9 %	66,1 %	—

Von den 4 Modellgemischen wurden Lösungen hergestellt, von denen jeweils 0,02 ml pro Startflecken entsprechend einer Menge von 92 bis 108 Gamma P zur Anwendung gelangten. In Abänderung der Methode von Heinerth gelangten immer zwei entsprechende Flecken eines Doppelchromatogrammes zusammen zur quantitativen Auswertung. Mit dieser Arbeitsweise erreichte man einen größeren P-Gehalt pro Einzelphosphat und damit eine größere bzw. eine im günstigeren Bereich liegende Extinktion, so daß der Apparatefehler des Spektralphotometers praktisch entfällt. Die bestimmten P-Gehalte der Flecken der Doppelchromatogramme ergaben, zusammengezählt, bei allen Versuchen 96 bis 102 % der aufgetragenen P-Mengen. Aus den P-Gehalten der Flecken berechnete man die entsprechenden Phosphate, nahm diese als 100 % an und verglich die ermittelten prozentualen Anteile der Einzelphosphate mit der Sollzusammensetzung der Modellgemische. Alle Extinktionsmessungen wurden mit dem Zeiß Spektralphotometer PMQ II (1 cm Meßküvette, Wellenlänge 600 nm, Spaltbreite 0,02 mm, Verstärkerstufe II, Wolframlampe als Lichtquelle) vorgenommen.

Versuchsresultate: Bei allen 17 Versuchen wurden die R_f -Werte bestimmt und gefunden, daß dieselben für Monophosphat zwischen 0,73 und 0,75; für Diphosphat zwischen 0,39 und 0,44; für Tripolyphosphat zwischen 0,20 und 0,28 und für Polyphosphat ab Kondensationsgrad 10 bei 0,00 liegen. Die mittelkondensierten Phosphatkomponenten mit einem Kondensationsgrad von 4 bis 10, die sogenannten «Oligophosphate» lassen sich nach der aufsteigenden Methode ebenfalls nachweisen. Sie werden – genau wie die am Startpunkt verbliebenen Polyphosphate zusammen bestimmt und als Tetraphosphat « $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ » oder $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet.

Es ist interessant festzustellen, daß unter den gegebenen Bedingungen des rechteckigen Chromatogramms die Flecken auf den entwickelten Chromatogrammen von Monophosphat herzförmig, diejenigen von Di- und Tripolyphosphat teils quadratisch, teils rhombisch und diejenigen von höher kondensierten Polyphosphaten rund ausfallen. Es soll hier erwähnt werden, daß die Form der Phosphatflecken auf dem Chromatogramm eine Funktion der Papierform ist. Es ist möglich, durch das sogenannte Zuspitzen des Papiers eine bessere Trennung der Phosphatflecken zu erreichen. Durch die Zuspitzung des unteren, in die Laufflüssigkeit eintauchenden Teiles des Papiers wird auf Kosten einer Verbreiterung des Phosphatfleckens eine Schrumpfung ihrer sonst sehr beträchtlichen Ausdehnung in der Wanderungsrichtung erreicht. Die Nützlichkeit dieses Effektes geht daraus hervor,

daß in dem zugespitzten Chromatogramm – bei ausreichender Laufmöglichkeit – keine Überlappung des Tetrameta- mit dem Tetrapolyphosphatfleckens auftritt, wie das im rechteckigen Chromatogramm praktisch der Fall ist. Die Flecken von Monophosphat werden durch die Fällungs- und Reduktionsreagentien am schnellsten und intensivsten blauviolett gefärbt, während diejenigen von Diphosphat hellblau, diejenigen von Tripolyphosphat hellblau-grünstichig und diejenigen höher kondensierter Polyphosphate blau erscheinen. Die Flecken sind relativ scharf begrenzt und lassen sich gut ausscheiden.

*Tabelle 5
Resultate von Modellgemisch 1 (4 Komponenten)*

Bestimmung	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$
1	28,0 %	29,7 %	32,7 %	9,6 %
2	27,3 %	29,0 %	34,5 %	9,2 %
3	25,6 %	30,0 %	35,3 %	9,1 %
4	25,8 %	29,5 %	34,6 %	10,1 %
5	29,6 %	28,4 %	33,3 %	8,7 %
6	28,9 %	29,2 %	35,3 %	6,6 %
7	29,6 %	28,4 %	33,3 %	8,7 %
Mittel:	27,8 %	29,1 %	34,1 %	9,0 %
Sollwert:	25,0 %	27,1 %	35,4 %	12,5 %

*Tabelle 6
Resultate von Modellgemisch 2 (3 Komponenten)*

Bestimmung	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
1	39,0 %	31,6 %	29,4 %
2	39,6 %	31,0 %	29,4 %
3	39,0 %	32,2 %	28,8 %
4	39,0 %	31,3 %	29,7 %
5	38,6 %	31,6 %	29,8 %
Mittel:	39,0 %	31,6 %	29,4 %
Sollwert:	38,6 %	32,4 %	29,0 %

*Tabelle 7
Resultate von Modellgemisch 3 (3 Komponenten)*

Bestimmung	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
1	20,4 %	23,8 %	55,8 %
2	19,7 %	26,2 %	54,1 %
3	20,3 %	23,3 %	56,4 %
Mittel:	20,1 %	24,4 %	55,5 %
Sollwert:	20,0 %	23,4 %	56,6 %

Tabelle 8
Resultate von Modellgemisch 4 (2 Komponenten)

Bestimmung	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
1	33,3 %	66,7 %
2	33,8 %	66,2 %
Mittel:	33,6 %	66,4 %
Sollwert:	33,9 %	66,1 %

Die Mittelwerte von 7 Bestimmungen des aus 4 Komponenten bestehenden Modellgemisches 1 zeigen, daß gegenüber der Sollzusammensetzung zu wenig Grahamsalz und Tripolyphosphat zu Gunsten von Mono- und Diphosphat gefunden wird. (Tabelle 5).

Die aus drei bzw. zwei Komponenten bestehenden Modellgemische 2, 3 und 4 ohne Grahamsalz zeigen eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Sollwerten. Auch ist die Streuung der einzelnen Bestimmungen kleiner geworden. (Tabelle 6, 7 und 8).

Zusammenfassung

Die durchgeführten quantitativen Versuche an Modellgemischen lassen den Schluß zu, daß sich P_1 bis P_3 enthaltende Phosphate ohne Polyphosphate mit einem Kondensationsgrad n größer als 3, praktisch mit analytischer Genauigkeit analysieren lassen. Ist oben erwähntes Grahamsalz zugegen, so muß man für die höher polymeren Phosphate mit Minderwerten rechnen, die P_1 - und P_2 -Phosphate werden dementsprechend zu hoch befunden; dennoch genügen diese Resultate für die praktische Beurteilung eines Phosphatgemisches. Mit diesem Verfahren wird dem Chemiker eine Bestimmungsmethode in die Hand gegeben, die es ihm gestattet unbekannte Phosphatgemische relativ rasch qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Zur bildlichen Erläuterung der qualitativen und quantitativen Phosphatbestimmung wurde an der EMPA, St. Gallen vom Referenten ein ca. 20 Minuten dauernder 8 mm Farbenfilm aufgenommen.

Literatur

- 1 Thilo E.: Z. anorgan. allgem. Chem. **283**, 365 (1956).
- 2 Lind O.: Lind-Patente der Firma Henkel, Düsseldorf.
- 3 Fleitmann T. und Henneberg W.: Ann. **65**, 387 (1848).
- 4 Tammann: Z. physik. Chem. **6**, 122 (1890).
- 5 Heinerth E.: Z. anal. Chem. **166**, 37 (1959). **48**, 451 (1957). **49**, 479 (1958).
- 6 Ruf F., Glandorf K. und Gehrig O.: Mitt. Lebensm. Unters. Hyg. **51**, 533 (1960).
- Rudy H.: «Altes und Neues über kondensierte Phosphate» (Fa. Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen/Rhein, 1960).
- Grunze H. und Thilo E.: «Papierchromatographie kondensierter Phosphate» (Akademie-Verlag Berlin, 1955).

An dieser Stelle sei Herrn F. Ruf (Fa. Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen/Rhein) für die Durchsicht des Manuskriptes bestens gedankt.

Um 20.00 Uhr trafen sich die Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum Banquet im Hotel Bodan. Nach Begrüßung der Gäste und Ehrenmitglieder dankt der Präsident Herrn Vizegemeindeammann Müller für die Beflaggung von Romanshorn. Er gratuliert anschließend J. Ruffy zu seiner Ernennung als Chef der Lebensmittelkontrolle im Eidg. Gesundheitsamt und Prof. Dr. O. Högl zur Wahl als Präsident des Codex alimentarius.

Vizegemeindeammann Müller übermittelte hierauf die Grüße der Thurgauischen Regierung und der Bevölkerung von Romanshorn. Er machte die Anwesenden mit den Problemen seiner Gemeinde, die sich vor allem auf den Trajektverkehr, die Hochrheinschiffahrt und die Seeverschmutzung beziehen, bekannt.

Im Namen der ausländischen Gäste dankt Prof. Gabel für die Einladung zur Jahresversammlung und zur Besichtigung der SAIS-Werke. Er hebt hervor, wie wichtig es ist, daß die Chemiker, welche die Produktion beraten und diejenigen, welche die Produktion kontrollieren, in einer Gesellschaft zusammengefaßt sind.

J. Ruffy übermittelt anschließend die Grüße des Bundesrates und erinnert dabei an die engen Beziehungen, die zwischen dem Gesundheitsamt und unserer Gesellschaft bestehen und hofft, daß die gute Zusammenarbeit weiterbestehen möge.

Der Abend wurde verschönert durch die ausgezeichneten Darbietungen des Cabarets «Füüf vor zwölf» und fand seinen Ausklang bei Tanz und gemütlicher Geselligkeit.

2. Sitzung – 2^e séance

Samstag, den 14. September 1962, 08.00 Uhr

Kurzvortrag: L. Schmid, Lehrkanzel für Lebensmittelchemie an der Universität Wien.

Crackprodukte von Fettbegleitstoffen

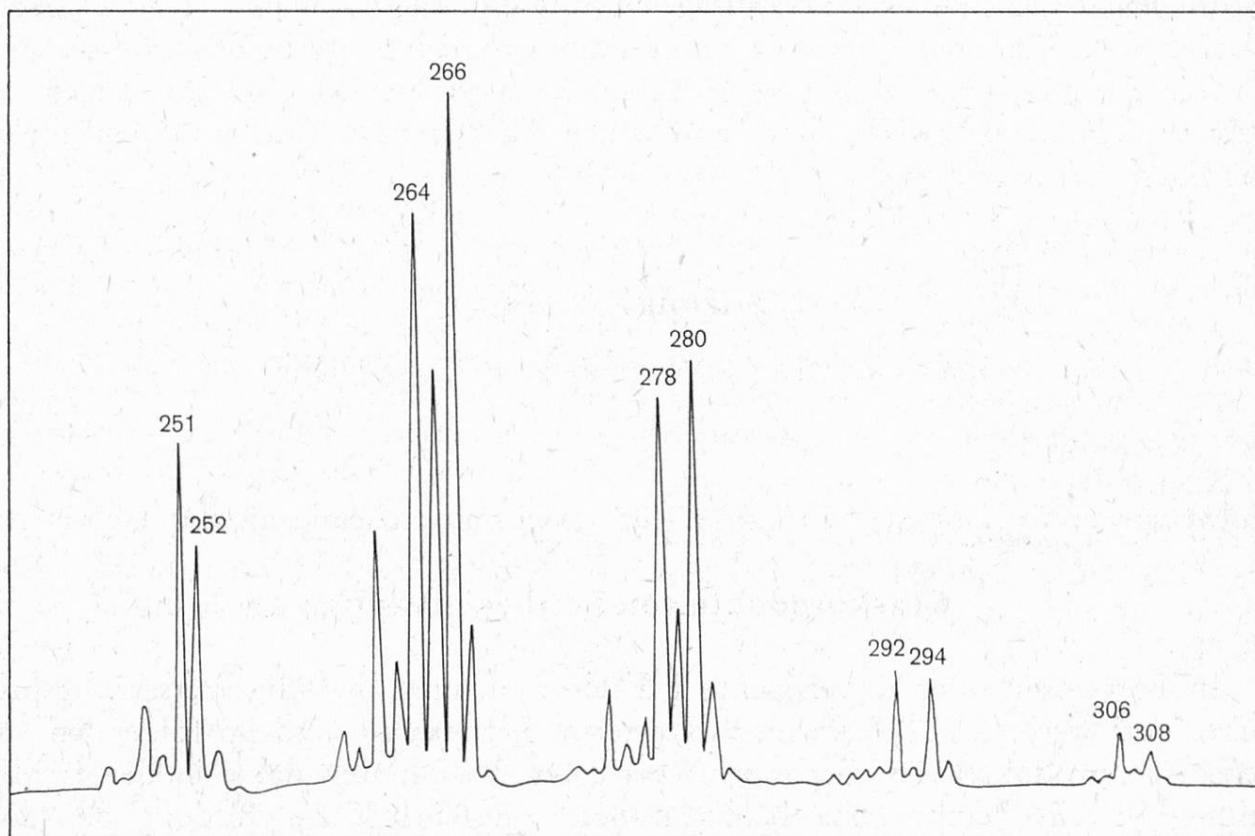
In Fortsetzung der Experimente zur Untersuchung der Hitzezersetzungsprodukte von Sterinen (Cholesterin, Phytosterin, Ergosterin) wird im folgenden von den Crackprodukten des Ergosterins berichtet. Es konnten dabei in der 1. Mitteilung¹ bereits beschriebene Beobachtungen hinsichtlich der Bildung der dort genannten Phenole und Kohlenwasserstoffe bestätigt werden. In dem Bestreben, die Ausbeute zu verbessern, fand man in der Verwendung der Zonenschmelze einen wertvollen methodischen Behelf. Wenn man nämlich im Gange der Aufarbeitung des rohen Reaktionsgemisches der Crackprodukte soweit vorangekommen ist, daß im wesentlichen nur mehr Homologe eines gleichen Ringsystems in einer Fraktion angereichert sind, dann gelingt es, den höchstschmelzenden Bestandteil durch Zonenschmelze weitgehend rein zu isolieren. Dies konnte mit gutem Erfolg bei einer Phenanthrenfraktion und bei einer Chrysenfraktion verwirklicht werden.

So gelang es bei einer rohen Phenanthrenfraktion, welche ein Schmelzintervall von 37–90 °C zeigte, nach erfolgter Zonenschmelze dieses auf 110–116 °C zu erhöhen. Dabei betrug die Ausbeute 10 %, bezogen auf die rohe Phenanthrenfraktion. Die schließliche Reindarstellung des 3'-Methyl 1,2-Cyclopentenophenanthrens aus dieser Fraktion war nunmehr leicht zu erreichen.

In analoger Weise war es möglich, aus einer anderen Rohfraktion das 1,2-Cyclopentenophenanthren rein darzustellen.

Interessanterweise gelang es auch, bei einer noch höher siedenden Fraktion der rohen Crackprodukte mittels Zonenschmelze eine wesentliche Verbesserung der Aufarbeitung herbeizuführen. In diesem Fall konnte durch bloße Zonenschmelze ein ursprüngliches Schmelzintervall von 150–210 ° auf 248–257 ° gebracht werden. Von hier aus war es leicht, zum reinen 1-Methylchrysen zu gelangen.

Massenspektrum



In diesem Bild gibt die x-Achse die Massenzahlen an, die y-Achse die Intensitäten der Signale, die von den ionisierten Teilchen ausgelöst werden.

Die Zonenschmelze erwies sich im Gange der Aufarbeitung als wesentliche Vereinfachung, indem sie

1. in besserer Ausbeute zu reineren Fraktionen führt,
2. eine Zeitsparnis bedeutet.

Im folgenden soll nun von einem weiteren Crackprodukt die Rede sein, welches bisher nur aus dem Ergosterin gewonnen worden war. Es ist dies eine Substanz, die sich in der schwerstflüchtigen Fraktion der Crackprodukte vorfindet. Die schwierige Aufarbeitung ist daraus zu ersehen, daß aus einer Rohfraktion von 8,4 g eines harzartig aussehenden Materials schließlich 1,1 mg eines Kristallproduktes von Schmelzintervall 318–323 (*Kofler*) gewonnen werden konnte.

Mit Rücksicht darauf, daß die Substanz im Hochvakuum flüchtig ist, versuchte man durch eine massenspektrographische Aufnahme zunächst über das Molekulargewicht Aufschluß zu gewinnen. Wie man am Bild sieht, wurde dabei folgendes festgestellt:

1. Man hat es keineswegs mit einer so einheitlichen Substanz zu tun, wie man es nach ihrer Vorbehandlung hätte erwarten können.
2. Die Abbildung zeigt eine ganze Reihe von Verbindungen an. Als Hauptbestandteil ist ein solcher mit dem Molekulargewicht 266 vorhanden. Welcher Art dieser Kohlenwasserstoff ist, d. h. welcher der möglichen isomeren Kohlenwasserstoffe einer solchen Teilchengröße vorliegt, das kann dem Massenspektrum nicht entnommen werden.
3. Aus dem Spektrum sind die weiteren Massenzahlen 252, 280, 294 und 308 herauszulesen. Die diesen Massenzahlen zugrunde liegenden Verbindungen liegen in wesentlich geringeren Mengen vor. Mit steigendem Molgewicht nimmt die Intensität der Signale, d. h. ihre Menge ab. Diese Massenzahlen unterscheiden sich je um genau 14 Einheiten. Man kann sie daher als Methylhomologe ein und desselben Stammkörpers ansprechen, ohne daß aber zusätzliche Beweise dafür erbracht werden können.
4. Man entnimmt dem Spektrum ferner, daß in ansehnlicher Menge noch eine Verbindung mit dem Molekulargewicht 264 vorliegt; interessanterweise sind auch Hinweise auf die Anwesenheit von Verbindungen mit den Massenzahlen 278, 292 und 306 zu entnehmen.

Als eine mögliche Bruttoformel für den in Hauptmenge auftretenden Kohlenwasserstoff kann eine solche von $C_{21}H_{14}$ angenommen werden. Welches Ring-System aber diesem Kohlenwasserstoff zugrunde liegt, versuchte man aus einem UV-Spektrum herzuleiten, ohne daß jedoch hieraus sichere Schlussfolgerungen gezogen werden konnten. Beim Vergleich mit Literaturangaben ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß man dem Typus des Naphthofluorens nahekommt, wenn auch von einer Identität nicht gesprochen werden kann.

1 Schmid L.: Lebensmittel und Hygiene 52, 507 (1962).

Spektrophotometrische Messungen der Lichtdurchlässigkeit bei reinen und verunreinigten Spriten im ultravioletten Wellenbereich

1.

Einleitung

Mit der zunehmenden Verbesserung der Rektifikationssysteme und mit der Vervollkommenung und Automatisierung der Apparaturen wurden nicht nur die Ausbeuten an erzeugter Feinware wesentlich gesteigert, sondern auch die Qualität der Feinsprite derart verbessert, daß sie heute den strengsten Anforderungen entsprechen. Zwangsläufig machte sich mit der Verbesserung der Spritqualität auch der Bedarf nach analytischen Präzisionsmethoden geltend.

Zweifelsohne scheinen die optischen Bestimmungsmethoden für die Reinheitsbestimmung der Sprite immer mehr Gewicht und Interesse zu finden.

Mit Hilfe des photoelektrischen Spektrophotometers ist es möglich, die Absorption von Flüssigkeiten und gelösten Stoffen besonders im ultravioletten Wellenbereich zu messen. So beobachtete *V. Henri*¹ die Spektralabsorption verschiedener Alkohole und verglich sie miteinander. *Teramoto*² seinerseits machte Reinheitsbestimmungen von Alkoholen durch die Ermittlung ihrer Spektralabsorption. Er bezeichnete die bei 2400 Å festgestellte Absorption als Absorptionszone unreiner Substanzen. *K. Thierfelder*³ verwendete zur Bestimmung der Reinheit von Spriten, die aus Zellstoff gewonnen wurden, einen Spektrometer nach *Beckmann*, von dem er sagt, daß er zweifellos ein sehr wichtiges, neues Instrument darstelle, mit dessen Hilfe man objektiver über die Reinheit eines Sprites Aussagen machen könne. Auch *M. E. Maclean*⁴, *P. T. Tencks*, *S. F. Acree*, haben ähnliche Versuche durchgeführt, die dann auf andere Lösungsmittel ausgedehnt wurden.

S. Schichije und *Hajaski*⁵ haben in einer Publikation zwei spektrophotometrische Methoden beschrieben, die zur Reinheitsbestimmung von Alkoholen bestimmt sind. Diese Methoden bestehen darin, die Lichtdurchlässigkeit von verschiedenen Spritproben direkt im nahen UV gegen Wasser («Awa»-Methode) oder gegen besonders reinen Alkohol («Alac»-Methode) als Vergleichstyp zu messen.

Bei der Awa-Methode wurde die Absorption im Meßbereich zwischen 2550 Å (3 %) und 2100 Å (36 %) gemessen und ergab nach Angaben der Autoren eine fast fehlerlose Parabel.

Für erstklassige Alkohole wurden Absorptions-Werte im Bereich von 2600 Å (5 %) und 2100 Å (55 %) nach der «Alac»-Methode gemessen und die Kurve aufgezeichnet. Auch hier sollen sehr gute Resultate erzielt worden sein. Die Absorptionskurven beider Methoden, d. h. der «Awa» und «Alac»-Methode wurden miteinander verglichen. Die Autoren kommen zum Schluß, daß die spektrophotometrischen Analysen zur Bestimmung der Reinheitsqualität für Sprite verwendet werden können. Nach ihren Feststellungen soll die Zuverlässigkeit der Analysenresultate ungefähr gleich groß oder sogar größer sein,

als diejenige der Sinnesprüfungen, welche bis anhin die einzige Methode zur endgültigen Bestimmung der Alkoholqualität gewesen ist.

Da die mit der «Alac»-Methode erhaltenen Kurven untereinander größere Abweichungen zeigen, so sind die Verfasser der Auffassung, daß sich die «Alac»-Methode für den Nachweis von Verunreinigungen in Alkohol besser eignen würde, wenn sie noch reineren Standardalkohol erhalten könnten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, soweit uns bekannt ist, keine spezifische spektrophotometrische Arbeitsmethode ausgearbeitet wurde, die anhand eines reichhaltigen Erfahrungsmaterials zur Bestimmung der Spritqualitäten Wegleitung geben würde. Es ist möglich, die in Spriten vorhandenen Verunreinigungen spektrophotometrisch zu messen, aber es bestehen noch keine sicheren Anhaltspunkte, die es erlauben würden, diese Verunreinigungen gesamthaft in einer reproduzierbaren Zahl auszudrücken. Auch scheint nicht ganz abgeklärt zu sein, inwieweit die organoleptisch wahrnehmbaren Geruchs- und Geschmacksstoffe in chemisch reinen Spriten durch Lichtabsorption noch erfaßt werden können.

Ziel und Zweck vorliegender Studie ist es, abzuklären, inwieweit der «Lichtdurchlässigkeitsgrad» eines Sprites über dessen Qualität, sowohl in chemischer, als auch in organoleptischer Hinsicht Auskunft geben kann; ferner in welchem Maße dieser Lichtdurchlässigkeitsgrad künftig in die Begutachtung der Sprite einbezogen werden kann.

Die Anwendung optischer Methoden in der analytischen Chemie beschränkte sich bis vor kurzer Zeit jeweils auf das sichtbare Gebiet. Es existieren nur ganz wenige Fälle, in denen auch Messungen in UV zu Konzentrationsbestimmungen herangezogen wurden. Der Grund hiefür mag vielleicht in der geringen Empfindlichkeit der Photoelemente im kurzwelligen Spektralgebiet liegen. Es ist aber auch bekannt, daß mit zunehmender Abnahme der Wellenlängen die Schwierigkeiten der Messungen zunehmen und dies deswegen, weil in diesem Wellenbereich schon zahlreiche Stoffe einschließlich manche Lösungsmittel zu absorbieren beginnen, die im sichtbaren Gebiet nicht stören würden. Es ist daher immer schwierig, ein für den zu bestimmenden Stoff charakteristisches und von der Absorption anderer Stoffe nicht überlagertes Absorptionsband zu finden.

Anderseits ist bei der qualitativen Bestimmung reiner Stoffe die Messung im UV-Licht anwendbar, eben deswegen, weil die in den reinen Stoffen vorhandenen Verunreinigungen den Absorptionswert erhöhen.

Diese Tatsache veranlaßte uns, in erster Linie die wichtigsten in Spriten vorkommenden üblichen Verunreinigungen im UV-Wellenbereich etwas näher zu studieren. Ferner war es gegeben, ebenfalls die Einwirkung auf die Lichtdurchlässigkeit von auf chemischem Wege schwer oder nicht ohne weiteres nachweisbaren Substanzen, so wie Geschmackstoffe usf. zu prüfen und endlich festzustellen, wie weit Qualitätsveränderungen an Spriten, die durch Lagerung, Transport der Ware u. a. m. entstanden sein könnten, zu ermitteln und in reproduzierbare Zahlen auszudrücken sind.

2.1 Wahl der Standard- und Vergleichstypen

Für die Bestimmung des Durchlässigkeitsgrades des Lichtes bei Spriten ist die Wahl des Standardtypes, der als Vergleich für den 100%igen Durchlaß dienen soll, sehr wichtig. Es wäre naheliegend, für diese spektrophotometrischen Messungen einen speziell gereinigten Extrafeinsprit zu wählen, der das Maximum an Reinheit besitzt.

Versuche haben gezeigt, daß die Beschaffung eines chemisch und optisch völlig reinen Sprites mit ausgesprochenem neutralen Charakter auf gewisse Schwierigkeiten stoßen kann. Auch kann sich ein solcher Sprit bei unsachgemäßer Lagerung verändern und unrichtige Werte geben.

Als sehr geeignet haben sich die Zellstoffextrafeinsprite gezeigt. In Anbetracht, daß dieser Extrafeinsprit in der Regel gegenüber Spriten anderer Provenienz nahezu keine Ester enthält und geruchlich einen ausgesprochen neutralen Charakter hat, ist er nicht nur als Testsprit für analytische Zwecke sehr geeignet, sondern auch für optische Untersuchungen als Vergleichsprat und für die Herstellung von Lösungen für photometrische Zwecke sehr gut zu gebrauchen.

In Anbetracht, daß ein reiner Testsprit nicht leicht zu beschaffen und zudem sehr kostspielig ist, stellte sich die Frage, ob nicht statt dessen ein anderer Stoff mit ähnlichen optischen Eigenschaften als Vergleich herangezogen werden könnte. Destilliertes Wasser hat sich als wenig geeignet gezeigt, ganz besonders bei Messungen von großer Schichtdicke und mit auf hohe Empfindlichkeit eingestellter Apparatur. Wasser hat einen größeren Lichtdurchlässigkeitsgrad als Sprit; zudem ist nach unseren Feststellungen der Lichtdurchlässigkeitsgrad nicht immer konstant. Je nach Art der Destillation und Zeit der Lagerung des Wassers kann der Meßwert sehr erhebliche Schwankungen zeigen.

*Tabelle 1
Vergleich verschiedener Standardtypen untereinander*

Vergleichstypen	Meßwerte bei = 254,6 nm
Luft ohne Küvette	100 %
Luft mit Küvette	83,7 %
Wasser, destilliert	88,4 %
Extrafeinsprit aus Zellstoff à 96 Vol. %	84,0 %
Luft mit Küvette	100 %
Extrafeinsprit aus Zellstoff à 96 Vol. %	101,2 %
absoluter Alkohol *	100,8 %
destilliertes Wasser	108,2 %

* theoretisch extrapoliert aus der Kurve über den Einfluß der Gradstärke auf die Lichtdurchlässigkeit eines Sprites.

Sehr gute Resultate ergibt der Vergleich des reinen Testsprites mit Luft. Der Durchlässigkeitsgrad des Standardsprites ist mit dem der Luft bei $\lambda = 254$ nm gemessenen nahezu identisch. Die Luft bietet zudem die Garantie, daß der Meßwert konstant bleibt.

Tabelle 2

Lichtdurchlässigkeitsgrad von destilliertem Wasser nach verschiedener Aufbewahrungszeit

Destilliertes Wasser Messung nach:	Temperatur des Wassers	Meßwerte bei $\lambda = 254,6$ nm
Ab Destillier-Apparat	20 ° C	88,4 %
1 Tag	21 ° C	89,0 %
4 Tage	21 ° C	89,6 %
11 Tage	23 ° C	89,6 %
30 Tage	23 ° C	88,5 %

Das zu diesen Versuchen verwendete destillierte Wasser wurde sorgfältig zubereitet und im Dunkeln aufbewahrt. Das Wasser kam nie mit einem Gummi- oder Plasticschlauch, aber auch nicht mit der Atemluft in Berührung. Ein mittels Ionen-Austauscher entsalztes Wasser ergab etwas tiefere Werte.

In diesem Zusammenhang wurde ebenfalls der Einfluß der Wasserzugabe zu hochgrädigem Alkohol auf dessen Lichtdurchlässigkeit bei $\lambda = 254,6$ nm geprüft. Verdünnt man Extrafeinsprit von 96 Vol. % auf verschiedene Alkoholgradstärken, so wird man feststellen, daß mit der Abnahme der Gradstärke die Lichtdurchlässigkeit des Meßgutes zunehmen wird. Zeichnet man die Meßwerte auf Millimeterpapier auf, so wird die Kurve praktisch linear verlaufen. Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden: Wenn die Lichtdurchlässigkeit eines Sprites bei 96 Vol. % bekannt ist, so genügt es, da der Meßwert der Lichtdurchlässigkeit des destillierten Wassers ebenfalls bekannt ist, (108,2 %) diese zwei Werte auf Millimeterpapier aufzutragen und die 2 Punkte durch eine Gerade zu verbinden, um die Werte der verschiedenen Verdünnungen ablesen zu können.

Tabelle 3

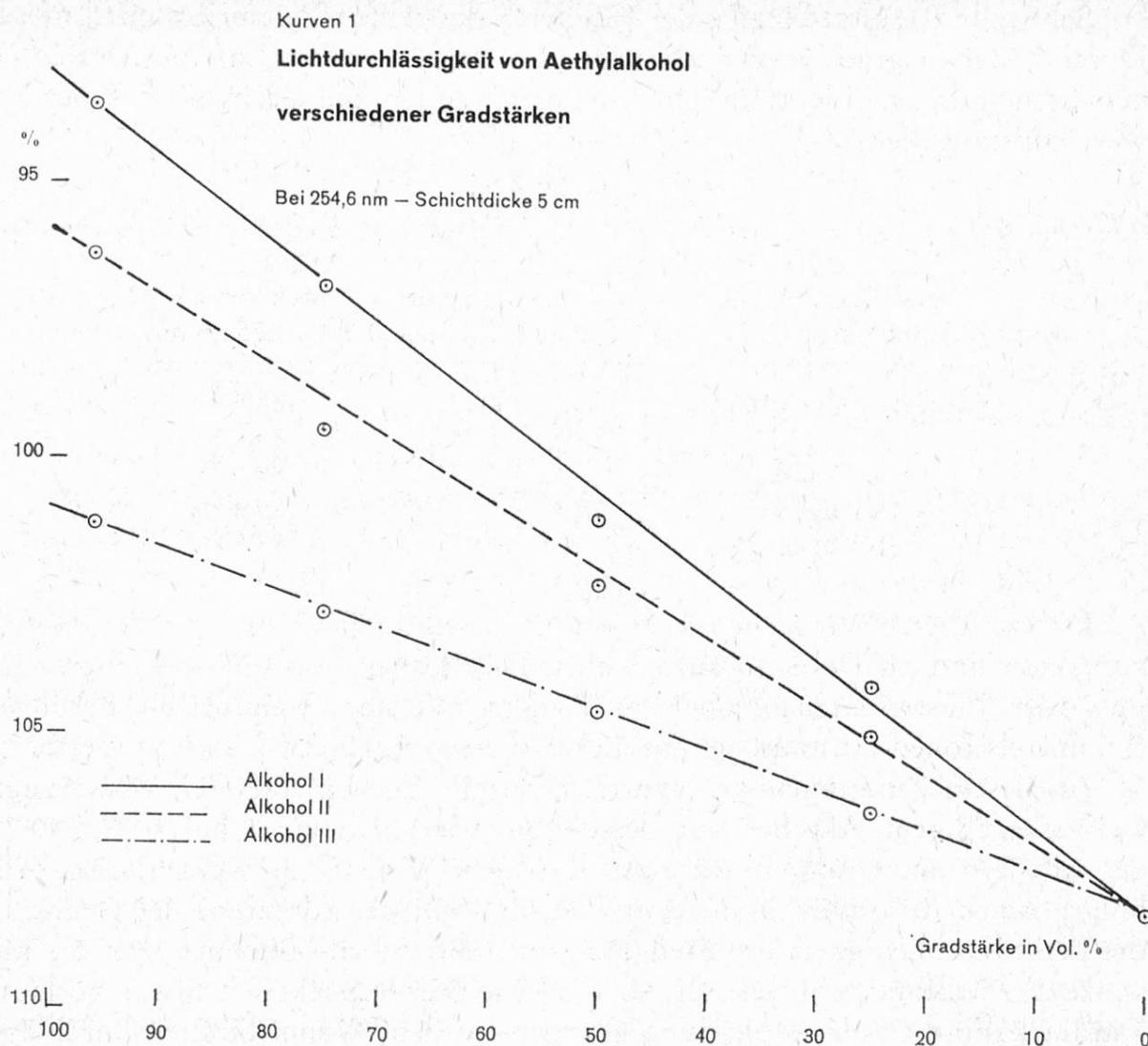
Einfluß der Gradstärke auf den Durchlässigkeitsgrad eines Sprites bei $\lambda = 254,6$ nm und Luft als Vergleichstyp

Meßwerte der Lichtdurchlässigkeit von 3 verschiedenen Aethylalkoholen bei:

	96 Vol. %	75,0 Vol. %	50 Vol. %	25 Vol. %	0 Vol. %
1	93,6 %	96,9 %	101,1 %	104,1 %	
2	96,3 %	99,5 %	102,3 %	105,0 %	
3	101,2 %	102,8 %*	104,6 %*	106,4 %*	

Siehe Kurven 1 (gemessen bei 20 ° C).

* Die Meßwerte der Verdünnungen dieses ganz reinen Sprites, der hier «Idealsprit» genannt werden soll, wurden der Kurve entnommen.



- Auch der Einfluß der Temperatur auf den Durchlässigkeitsgrad der Sprite wurde näher studiert. Es hat sich gezeigt, daß diese bei Transmissionsmessungen vernachlässigt werden kann, da sie nach den gemachten Beobachtungen keinen merkbaren Einfluß ausübt.
- Der Vollständigkeit halber sei hier eine vergleichende Zusammenstellung von Messungen über sich im Handel befindende «Sprite zu optischen Zwecken» wiedergegeben.

Bei der aufmerksamen Durchsicht vorstehender Zahlen wird in erster Linie die Verschiedenheit der Meßwerte auffallen. Man könnte glauben, daß Sprite, die für die gleichen Zwecke bestimmt sind, d. h. für spektrophotometrische Zwecke, und Anspruch auf hohe Reinheit machen, auch gleiche Meßwerte ergeben sollten. Die Empfindlichkeit der Methode gestattet sogar hier, diese geringen Qualitätsdifferenzen festzuhalten. Die Lichtdurchlässigkeit eines Sprites kann daher auch bei diesen Spezialqualitäten schwanken. Es ist deshalb verständlich, daß die Verwendung solcher Sprite als Vergleichstyp für genaue

Messungen nicht immer sehr geeignet ist, da sie zum vornherein eine Differenz gegenüber andern Standardtypen aufweisen und absolut gesprochen Schwankungen unterliegen können.

Tabelle 4

Lichtdurchlässigkeitsgrad verschiedener sich im Handel befindenden «Sprite zu optischen Messungen», verglichen mit Luft = 100 %

Wellenlänge in nm	Lichtdurchlässigkeit von Spriten verglichen mit Luft = 100 %									
	Schichtdicke d = 1 cm					Schichtdicke d = 5 cm				
	Sprit Nr. 1	Sprit Nr. 2	Sprit Nr. 3	Sprit Nr. 4*	Sprit Nr. 5	Sprit Nr. 1	Sprit Nr. 2	Sprit Nr. 3	Sprit Nr. 4*	Sprit Nr. 5
205	14,9	25,0	19,2	24,7	25,2	1,0	1,1	0,9	1,1	1,2
210	33,2	47,6	38,3	47,2	47,3	0,8	2,1	1,1	2,4	3,0
215	50,1	61,6	50,7	60,5	60,3	2,45	6,1	3,0	6,5	8,0
220	65,6	72,1	62,1	70,5	70,2	8,4	13,1	7,7	13,3	15,4
225	77,9	80,9	70,3	79,2	78,8	19,5	23,0	14,1	23,8	26,2
230	86,8	88,6	77,7	87,0	86,7	33,7	36,0	22,9	37,9	40,6
235	93,0	95,9	83,2	93,3	93,3	47,7	50,0	33,0	54,0	56,7
240	96,6	98,5	88,5	98,0	98,0	60,3	62,9	41,9	69,8	71,5
245	99,8	101,6	91,1	101,5	101,4	70,8	74,3	50,2	83,1	84,2
250	101,7	103,8	93,7	103,8	103,8	79,0	83,4	57,5	93,6	93,7
254,6	103,2	105,3	97,6	105,0	105,6	84,6	90,6	68,8	101,2	99,7
260	104,8	106,5	100,4	106,5	106,5	91,6	96,5	79,7	106,4	104,3
267,5	106,8	107,4	104,8	110,0	107,0	100,8	102,7	97,6	108,8	107,6
270	106,9	107,7	105,2	—	—	102,5	103,7	99,6	—	—

Nr. 1 = Aethanol 95 Vol. % für Spektroskopie.

Nr. 2 = Aethylalkohol für die UV-Spektroskopie, etwa 95 Vol. %.

Nr. 3 = Testsprit zu UV-spektroskopischen Untersuchungen.

Nr. 4 = Extrafeinsprit aus Zellstoff mit einer hohen Lichtdurchlässigkeit und 96,5 Vol. %.

Nr. 5 = Feinsprit aus Zellstoff, mit einer Gradstärke von 96,0 Vol. %.

* Siehe Kurven 2.

2.2 Absorptionsspektrum verschiedener, in Spriten vorkommender Verunreinigungen

Die in Spriten möglicherweise vorkommenden Verunreinigungen sind zum Teil bekannt. Sie werden nach den konventionellen Vorschriften für die Begutachtung der Sprite bestimmt. Es sind dies: Acetaldehyd, Furfurol, Säuren (als Essigsäure), Ester, Methylalkohol und Fuselöle; ferner Geschmackstoffe und andere Verunreinigungen, die durch den Kontakt bei der Lagerung oder beim Transport der Ware in den Sprit gelangen können. Alle diese Verunreinigungen zeigen gegenüber reinem Sprit eine mehr oder weniger starke Absorption. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei vielen Verunreinigungen, die nachträglich auf irgend eine Art und Weise in den Sprit gelangen.

Zur Messung ihres Einflusses auf die Absorptionsintensität des Sprites wurden Lösungen dieser Stoffe in Alkohol hergestellt. Dazu wurden ein Extrafeinsprit, der bei 254,6 nm gegen Luft einen Lichtdurchlässigkeitsgrad von 101,2 Teilstrichen aufwies, und, wenn möglich, chemisch reine Stoffe verwendet.

Die Messungen wurden gegen Luft (= 100 %) mit einem Spektralphotometer *PMQ II Zeiß* durchgeführt. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 5 zusammengetragen.

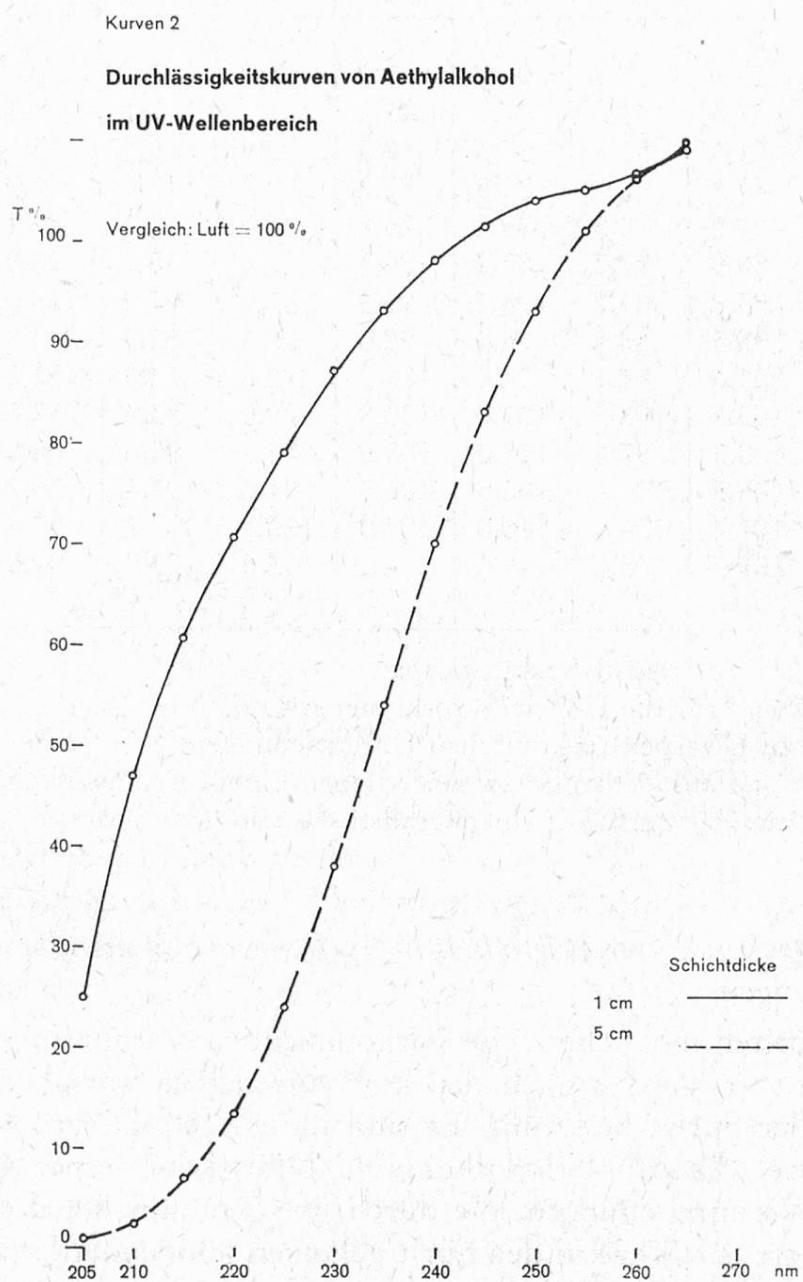


Tabelle 5

Wellenlänge in nm	Extrafeinsprit		+ Methylalk.		+ Acetaldehyd		+ Essigsäure		+ Aethylacetat		+ Fuselöl*		+ Furfurol**		+ Benzol***	
	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5
205	24,7	1,1	24,5	1,2	18,4	0,7	2,1	0,9	2,6	1,0	19,5	1,0	0,1	0,1	1,3	0,7
210	47,2	2,4	47,2	2,4	39,0	1,1	2,6	0,5	3,6	0,5	40,5	1,3	0,0	0,0	0,9	0,4
215	60,5	6,5	60,8	6,2	52,0	3,1	4,0	0,3	5,5	0,2	54,2	3,7	0,0	0,0	32,4	0,5
220	70,5	13,3	71,0	12,7	61,3	6,5	7,9	0,2	10,6	0,1	65,9	9,5	0,0	0,0	65,0	9,6
225	79,2	23,8	80,5	23,4	69,8	12,0	17,0	0,2	22,2	0,1	75,7	18,6	0,0	0,0	75,8	18,6
230	87,0	37,9	88,0	37,6	76,5	19,4	34,6	0,5	42,0	1,1	83,6	31,0	0,0	0,0	80,0	25,4
235	93,3	54,0	94,1	52,7	82,6	28,2	58,2	4,9	66,1	9,8	89,4	42,2	0,0	0,0	80,6	26,3
240	98,0	69,8	98,6	67,4	88,1	39,3	80,0	23,4	85,5	35,6	93,2	52,2	0,0	0,0	76,3	20,6
245	101,5	83,1	101,7	79,8	92,4	50,0	94,5	54,5	96,5	65,7	96,4	61,1	0,0	0,0	70,9	14,2
250	103,8	93,6	104,1	89,0	94,5	56,0	101,7	78,5	101,5	84,6	98,5	68,9	0,0	0,0	59,2	6,9
254,6	105,0	101,2	105,5	95,5	95,1	57,5	104,6	90,7	103,5	92,5	100,9	78,0	0,0	0,0	30,6	0,5
260	106,5	106,5	106,5	100,5	94,5	56,5	106,3	98,0	104,5	98,2	102,7	85,8	0,0	0,0	74,2	15,3
267,4	110,0	108,8	107,3	104,2	93,8	58,5	107,3	102,5	105,2	102,7	105,8	96,3	0,0	0,0	102,4	86,7
Gehalt	96 Vol. %		2 Vol. %		2 Vol. %		2 Vol. %		2 Vol. %		2 Vol. %		2 Vol. %		0,2 Vol. %	

Anmerkungen:

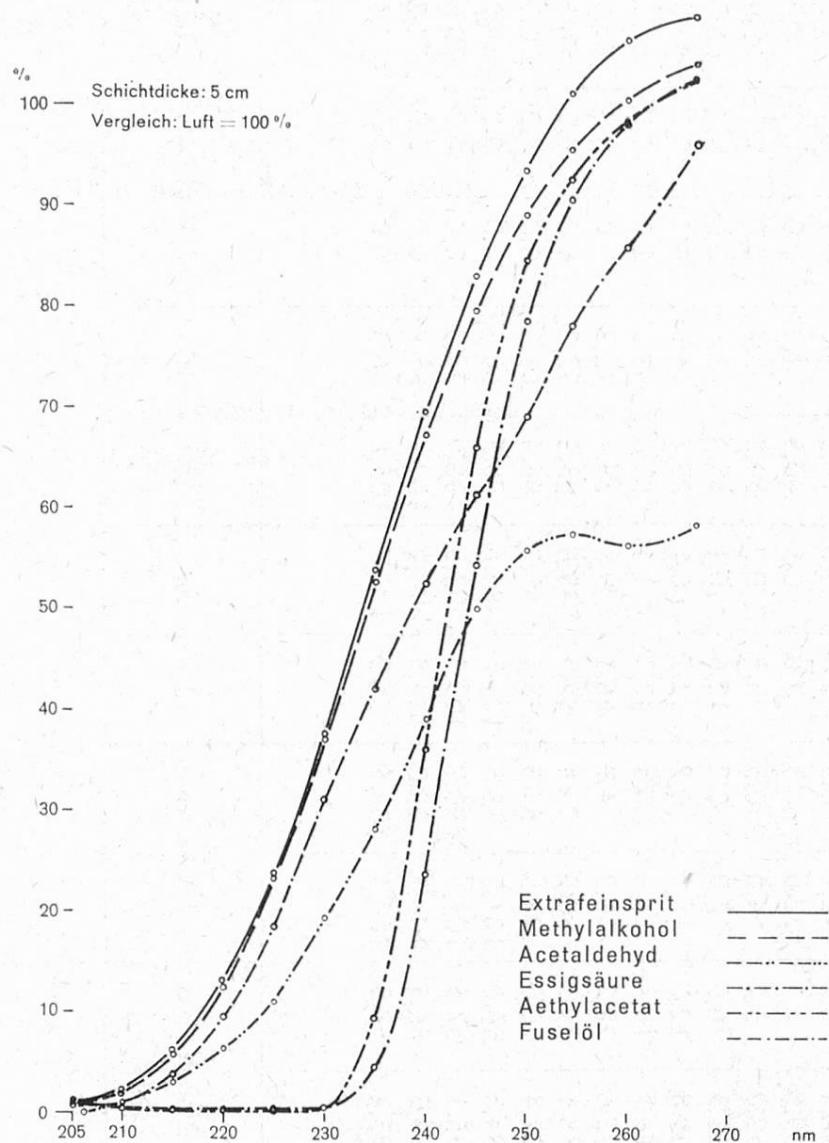
Als Vergleichsstandardtyp wurde bei den Messungen Luft verwendet.

* Fuselöl = Fuselöltyp nach dem schweiz. Lebensmittelbuch. (0,4 ml Isobutylalkohol und 1,6 ml Amylalkohol).

** 2 Vol. %ige Lösung von Furfurol in Sprit ergibt 1:1000 verdünnt noch eine Lichtdurchlässigkeit von 16,5 % bei λ 254,6 nm.

*** Außerdem hat Benzol bei λ = 239, 243,0, 248,6 nm starke Absorptionsmaxima. Die Bestimmung von Benzol soll Gegenstand einer späteren Arbeit werden.

Kurven 3

Durchlässigkeitsskurven**von Spritverunreinigungen im UV-Licht**

- Die Messungen der Sprite + Verunreinigung wurden je mit einer 1 cm- und mit einer 5 cm-Schichtdicke durchgeführt. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei der 5 cm-Schichtdicke die absorbierenden Eigenschaften der dem Alkohol zugegebenen Verunreinigungen in bedeutend verstärktem Maßstab angezeigt werden und daher für Messungen brauchbar werden.
- Trägt man nun die so erhaltenen Meßwerte auf Millimeterpapier, so wird man feststellen, daß die erhaltenen Kurven der verschiedenen den Spriten zugegebenen Verunreinigungen nicht alle parallel verlaufen. Das Absorptionsvermögen der erwähnten Stoffe variiert je nach Wellenlänge des Lichtes und je nach den in Frage kommenden Stoffen. Verglichen mit reinem Sprit haben sie gegenüber diesem starke Abweichungen im Absorptionsvermögen (siehe Kurven 3).

Die Aethylalkohol- und Acetaldehydkurven verlaufen von 215 nm voneinander allmählich abweichend bis 250 nm, von wo dann aber die letztere nahezu waagrecht abbiegt.

– Umgekehrt verhalten sich *Essigsäure* und *Aethylacetat*. In Sprit gelöst haben diese zwei Stoffe die stärkste Absorption zwischen $\lambda = 210$ und 230 nm. Von da an nähern sie sich immer mehr der Spritkurve, um nahezu parallel mit ihr zu verlaufen. Bei 260 nm beträgt die Differenz nur noch $8,5\%$, wo sie bei 235 nm noch ca. $45\text{--}50\%$ betrug.

– Zur Bestimmung der Absorptionsfähigkeit von in Sprit gelöstem Fuselöl wurde eine gemäß Vorschrift des schweizerischen Lebensmittelbuches hergestellte Mischung von $1,6$ ml Amylalkohol und $0,4$ ml Isobutylalkohol verwendet. Die erhaltene Meßkurve des Fuselöls distanziert sich ziemlich regelmäßig von der des Aethylenalkohols.

Messungen an Fuselölmischungen aus Kernobstfuselöl haben gezeigt, daß die gemeinsam mit den höheren Alkoholen sonst noch vorhandenen Stoffe eine noch größere Absorption bewirken, so daß die Distanzierung der Fuselöl- und Idealspritkurve bedeutend stärker ist, aber weniger der Realität entspricht.

– Reiner Methylalkohol weist, verglichen mit Luft gegenüber dem Aethylalkohol eine bedeutend stärkere Lichtabsorption auf, ganz besonders bei Wellenlängen des UV-Lichtes zwischen $\lambda = 240\text{--}270$ nm. In geringen Mengen dem Aethylalkohol zugegeben hat die Lichtabsorption des Methylalkohols sehr kleine Werte.

– Ferner sei den lichtabsorbierenden Eigenschaften des Benzols noch einige Beachtung geschenkt. Wenn Benzol kein Stoff ist, der als normale Verunreinigung in Spriten vorkommt, so findet man ihn trotzdem oft in mehr oder weniger großen Mengen in absolutem Alkohol, der nach dem Benzolverfahren entwässert wurde. Über den quantitativen Nachweis von Benzol in Spriten soll in einer späteren Arbeit näher berichtet werden. Es genüge, hier zu erwähnen, daß es wichtig ist, auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, Benzol als Verunreinigung bei der optischen Messung der Lichtdurchlässigkeit von Spriten für deren Beurteilung zu erfassen. Die Absorptionskurve von Benzol ist sehr charakteristisch und erlaubt relativ geringe Mengen an Benzol noch eindeutig nachzuweisen. Benzol ist einer der Stoffe, die im UV-Licht zahlreiche Einzelbande zeigen.

– Furfurol zeigt ein außerordentlich starkes Absorptionsvermögen, so daß der Lichtdurchlaß einer Spritlösung von 2 Vol. ‰ Furfurol sowohl bei 5 cm als auch 1 cm Schichtdicke überhaupt nicht mehr genau gemessen werden kann. Erst bei tausendfacher Verdünnung der erwähnten Lösung wird es möglich sein, die Absorption genau zu erfassen. Da aber Furfurol eine äußerst seltene

Verunreinigung in Spriten darstellt, so würden Spuren schon genügen, um eine starke Verminderung der Transmission zu bewirken.

- Zu all diesen Verunreinigungen gesellen sich die andern, hier nicht besonders erwähnten Stoffe, wie Extraktstoffe usw., die ebenfalls absorbieren. Die Summe dieser Absorption von 100 % abgezogen ergibt den «Lichtdurchlässigkeitsgrad» eines Sprites.

2.3 Maßgebend für die Wahl der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes für die optische Beurteilung der Sprite war die Tatsache, daß die Luft bei $\lambda = 254,6$ nm und bei einer Einstellung des Galvanometers auf 100 Skalateile nahezu den gleichen Durchlässigkeitsgrad aufweist, wie die bis heute erzeugten u. E. reinsten Spritqualitäten (Zellstoffssprit Typ AV = 101,2 Skalateile). Zudem war auch die Tatsache maßgebend, daß gerade bei dieser Wellenlänge Benzol besonders stark absorbiert und daher ebenfalls miterfaßt werden kann.

Aus eingangs schon erwähnten Gründen erübrigts es sich, für die spektralphotometrische Beurteilung der Sprite auf der vorgeschlagenen Wellenlänge als Vergleichstyp einen äußerst reinen Sprit zu verwenden, da die Luft als Vergleichstyp die Reproduzierbarkeit der gesuchten Werte verbürgt.

In Anbetracht, daß noch andere analytische Möglichkeiten vorhanden sind, um die einzelnen alkoholischen Verunreinigungen zu ermitteln, wurde vorgezogen, die Qualität eines Sprites mittels seines Durchlässigkeitsgrades bei einer bestimmten Wellenlänge zu bestimmen und die ermittelte Zahl als integrierenden Bestandteil der Analyse in deren Befund einzugliedern, als das ganze Spektrum, sei es als Transmissions- oder Absorptionsspektrum dem Bericht beizulegen, da die Auswertung eines solchen Spektrums oft gewisse Schwierigkeiten bieten könnte.

2.4 Der Durchlässigkeitsgrad eines Sprites und dessen organoleptische Beurteilung

In der Praxis werden Sprite sehr oft nach 2 Gesichtspunkten beurteilt. Man spricht von reinen Spriten, wenn man besonders ihre chemische Reinheit hervorheben möchte und guten oder sehr guten Spriten, wenn man die Eignung für einen bestimmten Zweck andeutet möchte.

- Die Beurteilung eines Sprites nach den heute bestehenden konventionellen Untersuchungsmethoden gibt hauptsächlich über seine chemische Reinheit Aufschluß. Ein chemisch reiner Sprit ist aber nicht unbedingt organoleptisch, d. h. geruchlich und geschmacklich einwandfrei. Wohl wird sich ein solcher Sprit für gewisse Zwecke gut eignen, aber objektiv betrachtet kann es sich in diesem Fall nicht um einen reinen und neutralen, bzw. um einen Extrafeinsprit handeln.
- Obwohl die spektralphotometrischen Messungen gewisse Geruchs- und Geschmacksstoffe noch deutlich erfassen können, hat die Erfahrung gezeigt, daß ganz besonders da, wo die Geruchs- und Geschmacksnuancen minim sind, diese gerade noch auf die Sinnesorgane ansprechen, wo sie in der Regel durch chemische Methoden nicht mehr oder photometrisch meist ungenau

gemessen werden können. Auch darf nicht übersehen werden, daß die Messung nicht angibt, ob der Geruchsstoff ein dem Rohstoff eigener oder ob er fremdartig ist. Dies ist für die Klassierung eines Sprites von ausschlaggebender Bedeutung.

- Extrafeinsprit muß nach den Beschaffenheitsbedingungen der eidg. Alkoholverwaltung geruchlich und geschmacklich rein und neutral sein. Es ist daher zu erwarten, daß diese subjektive Beurteilung, was diese feinsten Spritqualitäten anbetrifft, fernerhin neben den chemischen und optischen Untersuchungsmethoden bestehen wird.
- Dr. Karl Thierfelder³ berichtet über die von Prof. Karrer gemachten Berechnung bezüglich der in der Luft geruchlich eben noch wahrnehmbaren Geruchsstoffe. Nach Prof. Karrer können mit dem Geruchssinn Mengen an Geruchsstoff noch nachgewiesen werden, die bis 1 Hundertmillionstel von der Menge betragen, die eben noch analytisch mit den kolorimetrischen Methoden erkennbar sind (für Vanillin 5 mg/l).
- Allerdings verlangt die Beurteilung der Alkohole durch die Sinnesprüfung außer einem feinen Geruchssinn und einer Empfindungserkenntnis eine gewisse Systematik und eine adäquate Beherrschung der Sprache. Um das Prüfungsverfahren möglichst objektiv zu gestalten, müssen die gemachten Beobachtungen mit klaren und präzisen Worten wiedergegeben werden. Ein nicht einwandfreier Geruch und Geschmack einer Ware kann auch durch einen einwandfreien Analysenbefund für die Endbeurteilung nicht wieder ausgeglichen werden.
- Trotzdem aber stellt die spektrophotometrische Untersuchung im UV-Licht einen nützlichen Beitrag zur Charakterisierung des Reinheitsgrades der Sprite dar, der wertvollen Aufschluß geben kann.

3.0 Praktische Durchführung der Messungen

3.1 Meßprinzip

Der Lichtdurchlässigkeitsgrad eines Sprites wird gegen Luft bei 254,6 nm bei einer Schichtdicke von 5 cm gemessen.

3.2 Apparatur

- Spektrophotometer PMQ II von Carl Zeiß
- Lichtquelle: Wasserstofflampe
- Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 5 cm
- Die sauber gereinigten, leeren Küvetten müssen bei der Eichung die gleichen Meßwerte ergeben.

3.3 Arbeitsmethode

- Einstellung der Wellenlänge ($\lambda = 254,6$ nm).
- Einstellung der Spaltbreite auf 0,3 mm.
- Eine leere Kuvette als Vergleichstyp und je zwei Küvetten mit dem zu messenden Spirit werden in den Küvettenhalter eingesetzt.

- Nachdem der elektrische 0-Punkt der Apparatur kontrolliert worden ist, wird der Küvettenhalter in das Küvettengehäuse eingesetzt.
- Mittels des Probenwechslers wird dann die leere Küvette in die Lichtbahn geschoben und das Galvanometer auf 100 % eingestellt.
- Die Küvetten mit dem Sprit werden in die Lichtbahn geschoben und die Messungen vorgenommen.
- Die Meßwerte der beiden Küvetten müssen identisch sein.
- Die Doppelmessungen werden 3mal wiederholt und daraus der Durchschnittswert errechnet.
- Der so erhaltene Wert wird als «Durchlässigkeitsgrad» des Sprites bezeichnet und ist für diesen charakteristisch.
- Die Lichttransmission ist in Prozenten anzugeben und bei niederm Alkoholgehalt auf der Gradstärke von 96 Vol. % zu beziehen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Alle Verunreinigungen, welche bei 254,6 nm eine mehr oder weniger starke Absorptionsbande aufweisen, werden bei der Messung des Lichtdurchlässigkeitsgrades des Sprites erfaßt. Demnach liefert diese Größe wertvolle Anhaltspunkte über die Qualität der Ware.

4.1 Erfahrungsgemäß können für die Durchlässigkeit der Sprite nachfolgende Mindest-Richtzahlen aufgeführt werden:

- | | |
|--|----------------------|
| – Für Extrafeinsprit | 95 % |
| – Für Feinsprite zum Trinkverbrauch,
sowie zu kosmetischen und pharazeutischen Zwecken | 92 % |
| – Für Industriesprit | bis zu 70 % (min.) |
| – Für Sekunda | weniger als 75 % |
| – Für Absolutus 1. Qualität
wobei als höchster Wert | 70 % |
| – Für Absolutus 2. Qualität weniger als | 93 % gemessen wurde. |
| – Bei ganz niederen Werten (z. B. 0,9 % usw.) kann die Probe durch verschiedene Verdünnungen mit ganz reinem Sprit genauer geprüft werden. Der Grad der Verdünnung ist aber dem Resultat beizufügen, z. B. 1:1 verdünnt = 23 % (oder 0,5 % 1:1 verdünnt = 12 %). | 70 % |

4.2 Bei der Beurteilung von Spriten ist das Ergebnis der organoleptischen Prüfung maßgebend. Besonders ist auf die Anwesenheit von «fremdartigen» Geruchs- und Geschmacksstoffen zu achten. Sie sind aber meistens in derart geringen Mengen vorhanden, daß ihr Vorkommen nicht immer durch die Messung des Durchlässigkeitsgrades erbracht werden kann. Somit vermag die Bestimmung der Durchlässigkeit die organoleptische Prüfung nicht zu ersetzen, stellt aber eine sehr wertvolle Beihilfe dar.

4.3 Mit den konventionellen Analysenmethoden können oft viele in Spriten vorhandene Verunreinigungen nicht bestimmt werden; durch die Ermittlung der Lichtdurchlässigkeit lässt sich aber ihre Gegenwart eindeutig nachweisen. Es sei hier z. B. an folgende Verunreinigungen gedacht:

- Die während der Absolutierung eingeschleppten Spuren von Entwässerungsmittel, wie Benzol usw.
- Die von Spriten herausgelösten Spuren von Faß- und Tanküberzügen oder von Schläuchen usw.

Der Durchlässigkeitsgrad steht in einer gewissen Relation zu den herkömmlichen Analysenzahlen. Ein Sprit mit schlechten Zahlen wird meistens auch einen geringen Durchlässigkeitsgrad aufweisen. Es kann aber auch ein Sprit mit guten Zahlen einen tiefen Durchlässigkeitsgrad aufweisen. In diesem Fall ist eine eingehende Untersuchung gegeben und es muß auf den Grund dieser Discrepanz eingegangen werden.

4.4 Als Reinheitstest gehört der Durchlässigkeitsgrad unserer Ansicht nach genau so gut zum gesamten Untersuchungsergebnis wie der *Komarowsky*-Test oder der Permanganattest.

5. Weitere Anwendungen

Die Reproduzierbarkeit bei der Messung des Durchlässigkeitsgrades liegt in der gleichen Größenordnung, wie die des Apparates selbst. Für einen und denselben Sprit ist sie also sehr groß, weit größer, als diejenige der konventionellen Methode. Damit sind folgende Möglichkeiten vorhanden:

5.1 Oft wird nach der Identität zweier oder mehrerer Spritmuster gefragt. Die Genauigkeit der Methode ist genügend groß, um schon bei kleinen Abweichungen des Durchlässigkeitsgrades der Muster auf deren Verschiedenheit zu schließen. Dabei zieht man noch keinen Schluß darüber, ob es sich um grundsätzlich zwei verschiedene Sprite handelt oder ob beide Muster ursprünglich die gleiche Ware darstellten und eines irgendwo verunreinigt wurde.

5.2 In einer früheren Arbeit (*Wanger O.*) wurde dargelegt, wie nachteilig sich gewisse Werkstoffe, die zur Herstellung oder zur Auskleidung von Transport- und Lagergefäßen verwendet werden, auf die Qualität des Sprites auswirken können. Der Vollständigkeit halber sei hier noch eine Versuchsreihe angeführt, die Aufschluß über die Möglichkeit gibt, solche Qualitätsveränderungen auf diesem Wege zu verfolgen.

Feinsprit mit einem Lichtdurchlaß von 95,0 % wurde während längerer Zeit mit verschiedenen Werkstoffen in Kontakt gebracht. Nach gewissen Zeitabständen wurde der Durchlässigkeitsgrad des Sprites gemessen.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß die Versuche unter sehr ungünstigen Bedingungen durchgeführt wurden, da zu relativ großen Benetzungsflächen geringe Mengen Sprit verwendet wurden (ca. 100 ml für die Plaketten und 50 ml für die Schläuche).

Tabelle 6

*Veränderung der Spritqualität nach dem Kontakt mit verschiedenen Werkstoffen
Lichtdurchlässigkeitsgrad des verwendeten Sprites = 95 %*

Berührungszeit des Sprites mit dem Werkstoff	Werkstoffe						
	Phenol-Kunstharz Variante 1	Phenol-Kunstharz Variante 2	Polyäthylen	Plastic-Schlauch* (weiß)	Gummi (para)	Aluminium	Eisen
9 Std.	77,5 %	83,5 %	0,5 %	0	0	90 %	91 %
1 Tag	60 %	73,5 %	1:10 verd. 50 %	1:10 verd. 3,5 %	1:10 verd. 13,2 %	89,5 %	90,5 %
4 Tage	—	—	—	—	—	—	—
7 Tage	29,3 %	32,7 %	1:10 verd. 43,7 %	1:20 verd. 2,2 %	1:20 verd. 15,4 %	89,2 %	90 %
14 Tage	16,8 %	5,5 %	1:10 verd. 40,2 %	1:100 verd. 31,5 %	1:100 verd. 59,5 %	88,5 %	89,0 %
30 Tage	0,3 % 1:1 verd. 17,2 %	0,0 % 1:3 verd. 6,2 %	— 1:10 verd. 29,5 %	— 1:100 verd. 15,2 %	— 1:100 verd. 49,8 %	89,0 %	90,0 %
Lichtdurchlässigkeit des Sprites in % nach dem Kontakt mit den Werkstoffen							

* Zusammensetzung unbekannt.

Vorstehende Zusammenstellung zeigt recht anschaulich, wie die progressive Verschlechterung der Spritqualität durch den Kontakt mit gewissen Werkstoffen verfolgt und in Zahlen festgelegt werden kann.

5.3 In Rektifikationsbetrieben kann diese spektrophotometrische Meßmethode ebenfalls wertvolle Angaben machen. Durch periodische Kontrollen des erzeugten Sprites der Rektifizierkolonne oder der Nachreinigungskolonne oder wieder aus bestimmten Kolonnenteilen kann auf die Arbeitsweise der Apparatur geschlossen und eine Verschlechterung der Qualität oft rechtzeitig vermieden werden.

Zusammenfassung

Es wird eine spektrophotometrische Arbeitsmethode besprochen, mit welcher es möglich ist, durch Messung des Durchlässigkeitsgrades von Spriten bei 254,6 nm auf deren Reinheitsgrad zu schließen. Ganz reiner Sprit hat, verglichen mit Luft, einen Durchlässigkeitsgrad bei $\lambda = 254,6$ nm von 100—101,2 % (d = 5 cm). Je stärker der Sprit verunreinigt ist, um so geringer wird dessen Lichtdurchlässigkeit sein. Diese Zahl aber vermag die degustative Prüfung nicht zu ersetzen, da diese letztere über die endgültige Beurteilung entscheidet. Diese Bestimmung ist sehr empfindlich und gestattet auch nachträglich bei der Lagerung oder durch den Transport, wenn auch in geringen Mengen in den Sprit gelangenden Verunreinigungen zu ermitteln.

Résumé

Dans le cadre de cette étude on a discuté la mise au point d'une méthode de travail spectrophotométrique, permettant, par la détermination du degré de transparence d'un alcool, d'en déduire le degré d'impureté.

L'alcool très pur, comparé à l'air égal 100 % mesuré en ultraviolet à 254,6 nm et en couche de 5 cm, a une transparence de 100 à 101,2 %. Plus un alcool est souillé plus le degré de transmission est petit. Ce chiffre ainsi obtenu ne pourra par contre pas remplacer la détermination olfactive, qui en tout dernier lieu sera déterminante quant à la qualité des alcools..

La détermination de la transparence est très sensible. Elle permet de suivre la modification ultérieure de la qualité due au contact de l'alcool avec différents matériaux soit durant le pompage, le transport ou l'emmagasinage.

Literatur

- 1 *Henri V.: Etudes de photometrie* 1919.
- 2 *Teramoto:* siehe unter 5.
- 3 *Thierfelder K.: Branntweinwirtschaft* 4.211 (1950).
- 4 *Maclean M. E.: P. T. Tencks S. F. Acree: J. Reserch. Natl. Bur. Standardt* 34, 271 (1945).
- 5 *Shichiji Saburo and Masaki Hayashi: Spektrophotometrische Reinheitsprüfung von Alkohol.* Zeitschrift für analytische Chemie 152 (372). Aus «Fermentations Research Institute Agency of Industrial Science and Technology, Chiba».
- 6 *Wanger O.: Prüfung von Kunststoffen auf deren Beständigkeit gegenüber Spriten und Spirituosen.* Mitt. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Bd. 50, Heft 6/493, 1959.
Wagner K.: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung, Bd. 90 (1950).
Mohler H.: Optische Methoden des Chemikers, Verlag Sauerländer, Aarau, 1945.
Kostunm Gustav: Kolorimetrie und Spektralphotometrie und deren Anwendung, Springer Verlag, Berlin, 1948.

Messung der Lichtdurchlässigkeit

Reaktionen	R. A.	At 190	At 191	At 192	At 164
Aussehen	kl.-tbl.	kl.-tbl.	kl.-tbl.	kl.-tbl.	kl.-tbl.
Geruch und Geschmack	rein-neutral	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
Gradstärke Vol. %	96,5	96,52	96,52	96,45	96,45
Aldehyd (Vol. %)	0	0	0	Spuren	0
Furfurol Vol. %	0	0	0	0	0
Säure g/l	0,005	0,0074	0,0087	0,0075	0,011
Ester g/l	0,014	0,0145	0,0254	0,0103	0,0219
Komarowsky höhere Alkohole	h'geld	gelb	gelb	gelb	h'gelb — gelb
KMnO ₄ Entfärbungszeit	60'	58'	60'	61'	35'
Methylalkohol in Vol. %	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Fluoreszenz	0	0	0	0	0
Klassierung	E 1	F 1	F 1	F 1	F 1
Durchlässigkeitsgrad		94,5 %	98,0 %	95,0 %	97,3 %
Bemerkungen	—	—	—	—	—

kl. = klar

tbl. = farblos

brl. = bräunlich

Sp. = Spuren

d'gelb = dunkelgelb

schw. = schwach

deutl. = deutlich

in Spriten verschiedener Qualitäten

D 378	D 379	S 236	D 375	At 97	At 312
kl.-fbl.	kl.-fbl.	kl.-fbl.	kl.-fbl.	kl.-fbl.	kl.-fbl.
deutlich	deutlich	schw. — deutl.	deutlich	deutlich (fremdart.)	sehr un- angenehm
96,25	96,25	96,31	96,31	96,52	96,38
Sp. — 0,01	Sp. — 0,01	0,01	0,01	0,3	0,3
0	0	0	0	0	0
0,010	0,010	0,0072	0,0096	0,01	0,013
0,036	0,06	0,055	0,055	—	—
brl. gelb	brl. gelb	gelb — d'gelb	brl. gelb	d'rot — schwarz	—
30'	31'	35'	37'	0	0
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	14,0
0 — Sp.	0 — Sp.	Spuren	0 — Sp.	0	0
F 2	F 2	F 2	F 2	S	S
72,5 %	81,3 %	86,0 %	72,2 %	36,5 %	16,8 %
—	—	—	—	—	—

E 1 = Extrafeinsprit

F 1 = Feinsprit zu Trinkzwecken

F 2 = Industrie-Feinsprit

S = Sekundasprit

A 1 = Alkohol absolutus für alle Zwecke

A 2 = Alkohol absolutus für Industriezwecke

Messung der Lichtdurchlässigkeit in Spriten verschiedener Qualitäten

Reaktionen	At 311	0—52	0—55	0—45	D 362	D 381	D 384	D 13	36—0
Aussehen	kl. gbl.	kl. fbl.	kl. schw. gelblich	kl.-gelbl.	kl.-tbl.	kl.-tbl.	kl.-tbl.	kl.-tbl.	gelblich
Geruch und Geschmack	sehr un- angenehm	sehr deutlich	fremdart.	sehr un- angenehm	schwach	schwach	schwach	deutl. Ng. s. schw.	sehr un- angenehm
Gradstärke Vol. %	96,38	96,11	95,6	96,11	99,9	99,9	99,9	99,9	99,3
Aldehyd (Vol. %)	0,3	0,03	0,05	0,117	0	0,01	0,01	0,01	0,15
Furfurol Vol. %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Säure g/l	0,015	0,009	0,015	0,048	0,0072	0,012	0,010	0,01	0,024
Ester g/l	—	—	—	0,0088	0,0147	0,021	0,017	—	—
Komarowsky	—	—	—	—	gelb —	gelb —	gelb —	gelb —	d'rot —
höhere Alkohole	—	hellrot	rot	schwarz	hellgelb	hellgelb	hellgelb	d'gelb	schwarz
KMnO ₄	—	4'	2—3'	3'	27'	23'	23'	31'	1'
Entfärbungszeit	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methylalkohol in Vol. %	12,5	0,2	0,5	0,4	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2
Fluoreszenz	0	stark	s. deutl.	deutl.	0	0	0	0	deutlich
Klassifizierung	S 3	S 3	Rohspir. (verunr.)	Rohspir. (verunr.)	A 1	A 1	A 1	A 1 knapp	verunrein. A
Lichtdurchlaß	15,8 %	5,0 %	0,9 %	1:10 verd. 33 %	87,4 %	86,2 %	83,8 %	61 %	1:1 verd. 22 %
Bemerkungen	—	—	9,5 % 1:1 verd.*	—	—	—	—	enthält 14 mm ³ Benzol je 1	Benzol 412 mm ³ /l

* Die Verdünnungen sind immer mit ganz reinem Extrafeinsprit zu machen.

kl. = klar	d'gelb = dunkelgelb	E 1 = Extrafeinsprit	S = Sekundasprit
fbl. = farblos	schw. = schwach	F 1 = Feinsprit zu Trinkzwecken	A 1 = Alkohol absolutus für alle Zwecke
brl. = bräunlich	deutl. = deutlich	F 2 = Industrie-Feinsprit	A 2 = Alkohol absolutus für Industriezwecke
Sp. = Spuren			

Über die Anwendung enzymatischer Methoden zur Getränke-Analyse

Naturgemäß stellt es eine, wenn nicht die wichtigste Aufgabe von Getränkelaboratorien dar, die anfallenden Weine, Obstweine, Traubensaft usw. auf verschiedene ihrer Inhaltsstoffe zu untersuchen. Dies gilt sowohl für die Proben, die uns täglich aus der Praxis zugehen, wie für die ständig laufenden eigenen Versuche. Neben verschiedenen verhältnismäßig einfach zu handhabenden Kontrollbestimmungen – z. B. Untersuchung auf flüchtige Säure oder Gesamtsäure – ist häufig auch die Erfassung von Verbindungen notwendig, für welche keine einfachen chemischen Bestimmungen vorliegen. Da der routinemäßige Einsatz möglichst genauer und zeitsparender Methoden zumeist eine Voraussetzung für die systematische Bearbeitung getränkechemischer Probleme bildet, ist es unumgänglich, daß sich ein wesentlicher Teil unserer Bemühungen ständig auf die Schaffung und Überprüfung geeigneter Analysenverfahren ausrichtet.

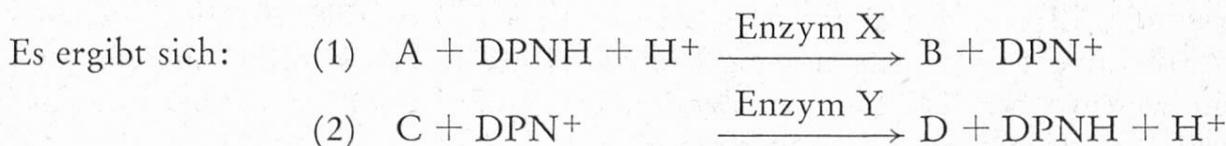
Seit einigen Jahren hat in biochemischen, besonders medizinischen Laboratorien, ein Analyseentyp Einzug gehalten, der auf der Verwendung von Fermenten als biologischer Reagentien beruht. Bekanntlich handelt es sich bei Fermenten (= Enzyme) um biologische Katalysatoren mit der Fähigkeit, Stoffwechselvorgänge zu stimulieren. Diese eiweißartigen Aktivatoren sind im lebenden Organismus entscheidend an der Umwandlung chemischer Verbindungen beteiligt. Erwähnt sei hier als Beispiel die Gruppe der glykolytischen Fermente, welche sowohl im menschlichen und tierischen Organismus wie auch im mikrobiellen Stoffwechsel an der Steuerung nur geringfügig divergierender dissimilativer Reaktionsabläufe beteiligt sind.

Seit langem weiß man, daß enzymatisch katalysierte Reaktionen meist sehr spezifisch ablaufen. So spaltet beispielsweise das Enzym L(-)-Malatdehydrogenase nur aus Äpfelsäure, nicht aber z. B. auch aus einer Reihe nahe verwandter Verbindungen, wie Bernstein-, Citronen- oder Milchsäure, Wasserstoff ab. Die Reaktion ist hier zudem, wie wir kürzlich nachweisen konnten, ebenfalls stereospezifisch: nur die L-Form des Malats wird angegriffen¹.

Es ist klar, daß der Einsatz derart hochspezifischer Reagentien im analytischen Labor ganz neue Wege eröffnet. Bei den konventionell-chemischen Methoden wird die Erfassung mancher Substanzen durch die Anwesenheit nahe verwandter Verbindungen gestört oder ganz verunmöglich. Die vorerwähnte Spezifität der Enzyme räumt mit diesen Schwierigkeiten auf und die gelegentlich langwierige Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials erübrigert sich weitgehend. Eine Vorbereitung ist allerdings ein hoher Reinheitsgrad der eingesetzten Fermentreagentien; diese müssen frei von Beimischungen anderer Enzyme sein. Dank der Bemühungen einiger chemischer Unternehmungen ist heute bereits eine größere Zahl standardisierter, hochgereinigter Enzympräparate erhältlich*.

* z. B. C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim. Schweizer Vertretung: Laevasan AG, Zürich 34.

Der spezifische Ablauf einzelner ausgewählter Reaktionen allein würde zu meist noch keine einfache Lösung analytischer Probleme bringen. Die routinemäßige Handhabung quantitativer Bestimmungen setzt eine verhältnismäßig leicht auszuwertende Testreaktion voraus. Hier hat sich für den Großteil der enzymatischen Bestimmungen eine Methode, der sog. optische Test nach Warburg² angeboten, die in ihrer Einfachheit kaum mehr zu überbieten ist: Die zu bestimmende Substanz A wird unter geeigneten Bedingungen durch das entsprechende Enzym entweder hydriert oder dehydriert. Der benötigte (Reaktion 1) oder abgespaltene Wasserstoff (Reaktion 2) wird dabei durch die Koenzyme Diphosphopyridinnukleotid reduzierten (DPNH) oder oxydierten (DPN) Zustands geliefert oder abgebunden.



Reaktion (1) beruht auf der Reduktion von A zu B unter gleichzeitiger Dehydrierung von DPNH; Reaktion (2) basiert auf der Dehydrierung von C zu D mit DPN⁺ als Wasserstoff-Acceptor. Die Koenzym-Reduktion bzw. -Oxydation ist dabei stöchiometrisch an die entsprechende Substrat-Oxydation bzw. -Reduktion gekoppelt. Unter der Voraussetzung vollständig abgelaufener Reaktionen gilt daher

für (1): Mole verbrauchtes Koenzym DPNH = Mole vorliegende Substanz A
und (2): Mole entstandenes Koenzym DPNH = Mole vorliegende Substanz C

Die Zu- oder Abnahme an reduziertem Koenzym lässt sich spektrophotometrisch einfach erfassen; für die Messung derartiger DPN-abhängiger Reaktionen werden in der Regel die Wellenlängen $\lambda = 366$ und $334 \text{ m}\mu$ benutzt, deren Extinktionskoeffizienten (ϵ) für DPNH (für $t = 25^\circ \text{C}$) $3,30 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{Mol}$ bzw. $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{Mol}$ betragen³.

Unter Berücksichtigung des angewendeten Verdünnungsgrades der Probe ergibt sich gemäß dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz:

$$\text{Mole A bzw. C/Küvette} = \frac{\Delta E \cdot \text{Verdünnung}}{\epsilon \cdot d}$$

(d = Küvetten-Schichtdicke in cm)

Selbstverständlich ist die quantitative Erfassung vom vollständigen Substratumsatz abhängig. Diese Voraussetzung wird geschaffen durch reichliche Enzym- und Koenzymzugaben zum Reaktionsgemisch, Ablaufenlassen der Reaktion im optimalen pH- und Temperaturbereich und Abfangen von Reaktionsprodukten, wodurch sich das Gleichgewicht auf die gewünschte Seite verschieben lässt.

Nachzutragen ist noch, daß enzymatische Verfahren neben den bereits erwähnten günstigen Eigenschaften den Vorzug aufweisen, nur kleinste Probemengen der

zu untersuchenden Substrate zu benötigen: In der Regel genügen Bruchteile eines Milliliters.

In unserem Labor werden derartige Methoden seit längerer Zeit mit gutem Erfolg, vor allem zur Bestimmung von Alkohol, L-Äpfelsäure und Glycerin, angewendet.

Bestimmung von Aethanol

In gerichtsmedizinischen Laboratorien für Blutalkoholbestimmungen schon seit Jahren erprobt, bewährte sich dieses Verfahren bei uns besonders zur Erfassung kleiner Alkoholmengen in Substraten aus manometrischen Gärversuchen⁴. Trauben- und unvergorene Kernobstsäfte, weitere «alkoholfreie» Getränke sowie Obstsaftkonzentrate und Früchte stellen ebenfalls sehr geeignete Untersuchungsobjekte für diese hochempfindliche Methode dar.

Prinzip: Das Enzym Alkoholdehydrogenase katalysiert die Reaktion
 $\text{Aethanol} + \text{DPN}^+ \rightleftharpoons \text{Acetaldehyd} + \text{DPNH} + \text{H}^+$

Gemessen wird, wie bereits erwähnt, die Extinktionsänderung. Das pH des Reaktionsmediums beträgt 8,8; entstehender Acetaldehyd wird durch Semicarbazid abgefangen; dadurch ist das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben. Die Reaktion läuft innerhalb etwa 60 Minuten vollständig ab. Mittels einer zuvor angelegten Eichkurve wird aus der Extinktionsänderung auf den Alkoholgehalt geschlossen. Gemäß unserer Erfahrungen lassen sich Alkoholgehalte von 0,1–1,2 ‰ (Gew.) genau erfassen. Probemenge/Küvette: 0,1 ml.

Bestimmung von L(-)-Äpfelsäure

L(-)-Äpfelsäure findet sich in zahlreichen natürlichen Getränken. Von großer Bedeutung ist der Malatgehalt im Zusammenhang mit dem «biologischen Säureabbau» in Weinen. So sind die hiesigen Weine im allgemeinen erst als konsumreif anzusehen, wenn die bakterielle Decarboxylierung der Äpfelsäure zu Milchsäure ganz oder größtenteils erfolgt ist. Die rein chemische quantitative Malatbestimmung gestaltet sich sehr zeitraubend, weshalb sich die Äpfelsäure-Kontrolle bei Wein in den meisten önologischen Laboratorien auf die semiquantitative papierchromatographische Überprüfung beschränkt. Eine von uns in Traubensaft und Wein kürzlich mit Erfolg angewandte enzymatische Äpfelsäurebestimmung darf hier als Fortschritt angesehen werden¹. Es handelt sich um eine quantitative Bestimmung, welche durch den Umstand ermöglicht wird, daß die Äpfelsäure in natürlichen Getränken in der L-Form vorliegt. L-Malat wurde bei unseren Versuchen im Bereich von 3–40 µg/Küvette quantitativ erfaßt; dies entspricht bei einer beispielsweise 200fachen Verdünnung der Proben einer Menge von 0,6–8,0 g Äpfelsäure/l Originalgetränk.

Prinzip: Das Enzym Malatdehydrogenase katalysiert unter geeigneten Bedingungen die Dehydrierung von L(-)-Äpfelsäure zu Oxalessigsäure:

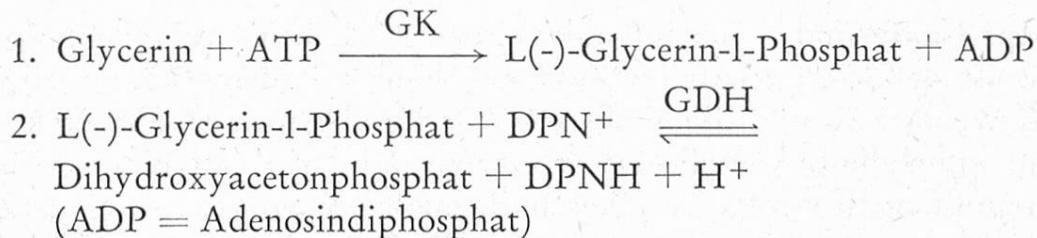


Durch Entfernung der Reaktionsprodukte wird eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der rechten Seite erzielt: Als Fänger für die entstandene Oxalessigsäure dient Hydrazin; die Protonen werden durch das basische Reaktionsmedium (pH 9,5) gebunden. Reaktionsdauer: 20 Minuten, Inkubationstemperatur: 37 ° C. Aus der dem Blindwert gegenübergestellten Extinktionsänderung ergibt sich die pro Küvette vorliegende L-Malatmenge.

Bestimmung von Glycerin

Bekanntlich liefert die alkoholische Gärung außer Aethanol, CO₂ und weiteren Verbindungen auch Glycerin, bei Wein in Mengen bis zu ca. 12 g/l. Zur Überprüfung der Naturreinheit von Weinen wird seit einiger Zeit neben Alkohol und 2,3-Butylenglykol auch der Glyceringehalt vermehrt herangezogen⁵. Ferner lässt sich erwägen, ob bei der Begutachtung mancher alkoholfreier Obstgetränke künftig nicht auch u. a. der Glyceringehalt berücksichtigt werden soll. Das für rein chemische Bestimmungen von Äpfelsäure Gesagte gilt auch für Glycerin. Nachdem wir vor einiger Zeit in Zusammenhang mit der Untersuchung von Gärsubstraten an einer einfachen, zuverlässigen Glycerinbestimmung interessiert waren, gelang es verhältnismäßig rasch, mit einem von *Boltralik et al.* ausgearbeiteten Verfahren⁶ Glycerin auf enzymatischem Weg zu bestimmen⁷.

Prinzip: Unter geeigneten Bedingungen katalysieren die beiden Fermente Glycerokinase (GK) und α -Glycerophosphatdehydrogenase (GDH) die Phosphorylierung von Glycerin mit Adenosintriphosphat (ATP) zu L(-)-Glycerin-1-Phosphat und die darauffolgende Dehydrierung zu Dihydroxyacetonphosphat:



Dihydroxyacetonphosphat wird durch Hydrazin gebunden. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches beträgt 9,1. Ein Albuminzusatz wirkt als Schutz gegen eine rasche Inaktivierung der Glycerophosphatdehydrogenase. Bei Reaktionsende – nach einstündiger Inkubation bei 37 ° C – verhindert ein Alkoholzusatz die DPNH-Zersetzung. Als Indikatorreaktion dient Reaktion 2: aus der Extinktionsänderung wird, unter Berücksichtigung eines Blindwertes (ohne Enzyme), auf den Glyceringehalt geschlossen. Bereich: 10–100 µg Glycerin in 0,1 ml Probe (Küvette).

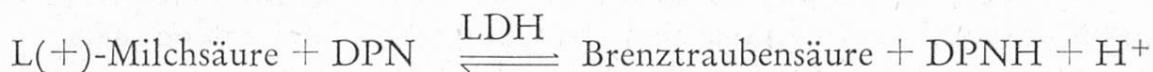
Bestimmung von Milchsäure

Der Milchsäuregehalt von Weinen ist vor allem im Zusammenhang mit dem bereits erwähnten biologischen Äpfelsäureabbau von Interesse; ferner stellt er in gewissen Fällen ein Qualitätsmerkmal für unvergorene Fruchtsäfte dar^{8, 9}. Obwohl die bakterielle Äpfelsäuredissimilation Milchsäure offenbar hauptsächlich in Ra-

zematform anfallen läßt, sind hier die Verhältnisse doch noch nicht ganz geklärt: Es scheint, daß unter gewissen Voraussetzungen vermehrt L(+)-Milchsäure gebildet wird¹⁰. Bei in unserem Labor vor einiger Zeit an Gärsubstraten durchgeföhrten enzymatischen Milchsäurebestimmungen wurde nur die L(+)-Form erfaßt.

*Prinzip:*¹¹

Lactatdehydrogenase (LDH) katalysiert die Reaktion



Die entstehende Brenztraubensäure wird durch Hydrazin abgefangen. pH des Reaktionsmediums: 9,5; Meßgröße: DPNH-Bildung. Liegt die Milchsäure als Razemat vor, wird nur die Hälfte erfaßt.

Es kann sich hier nicht darum handeln, mehr als nur stichwortartig über unsere bisherigen Erfahrungen mit enzymatischen Bestimmungen bei Getränkeanalysen zu berichten. Für eine ausführliche Orientierung sei auf die diesbezüglichen Publikationen verwiesen, insbesondere auch auf das ausgezeichnete, umfassende Werk von Bergmeyer³, welches eine Fundgrube für den an der Analyse von biologischem Material Interessierten darstellt. Es lohnt sich jedenfalls, die in den letzten Jahren geradezu sprunghaft verlaufende Entwicklung auf diesem Teilgebiet der Biochemie aufmerksam zu verfolgen. Zweifelsohne wird in manchem analytischen Labor von den anfallenden neuen Erkenntnissen profitiert werden können.

Literatur

- 1 Mayer K. und Busch Ingrid: 1963. Diese Zeitschr. **54**, 60.
- 2 Warburg O. und Christian W.: 1936 Biochem. Z. **287**, 291.
- 3 Bergmeyer H. U.: 1962. «Methoden der enzymatischen Analyse», p. 27.
- 4 Mayer K. und Temperli A.: 1963. Arch. Mikrobiol. **46**, 321.
- 5 Rebelein H.: 1957. Z. Lebensm. Unters. Forsch. **105**, 403.
- 6 Boltralik J. und Noll H.: 1960. Analyt. Biochem. **1**, 269.
- 7 Mayer K. und Busch Ingrid: 1963. Diese Zeitschr. **54**, 297.
- 8 Koch J., Schanderl H., Draczynski M. und Schiffner G.: 1953. Z. Unters. Lebensm. **97**, 17.
- 9 Koch J.: 1954. Flüss. Obst, **21**, 8.
- 10 Takebe I. und Kitahara K.: 1963. J. Gen. Appl. Microbiol. **9**, 31.
- 11 Angaben der Fa. C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim («Milchsäure-Test»).

Diskussion (zum Vortrag Mayer)

Prof. Bergner: Wie lassen sich Störungen durch Spurenelemente verhindern?

K. Mayer: Wir haben bis jetzt nie derartige Störungen festgestellt. Die Verwendung von Kationenaustauschern bei diesen Reaktionen ist denkbar und wird teilweise auch praktiziert.

Prof. Schumacher teilt auf eine diesbezügliche Frage mit, daß die massenspektrometrische Bestimmung einer Reihe verschiedener organischer Säuren nebeneinander nur wenig Zeit beansprucht.

Über flüchtige Schwefelverbindungen der Erdbeere¹

Im Geruch zerstoßener Erdbeeren lassen sich unter anderem flüchtige schweflige Noten wahrnehmen. Anläßlich einer Untersuchung des Erdbeeraromas versuchten wir, die hiefür verantwortlichen Substanzen zu identifizieren. Dies ist insofern von praktischem Interesse, als unbeständige Schwefelverbindungen für die rasche Veränderung des Frischfruchtaromas des Erdbeersaftes mitverantwortlich sein dürften.

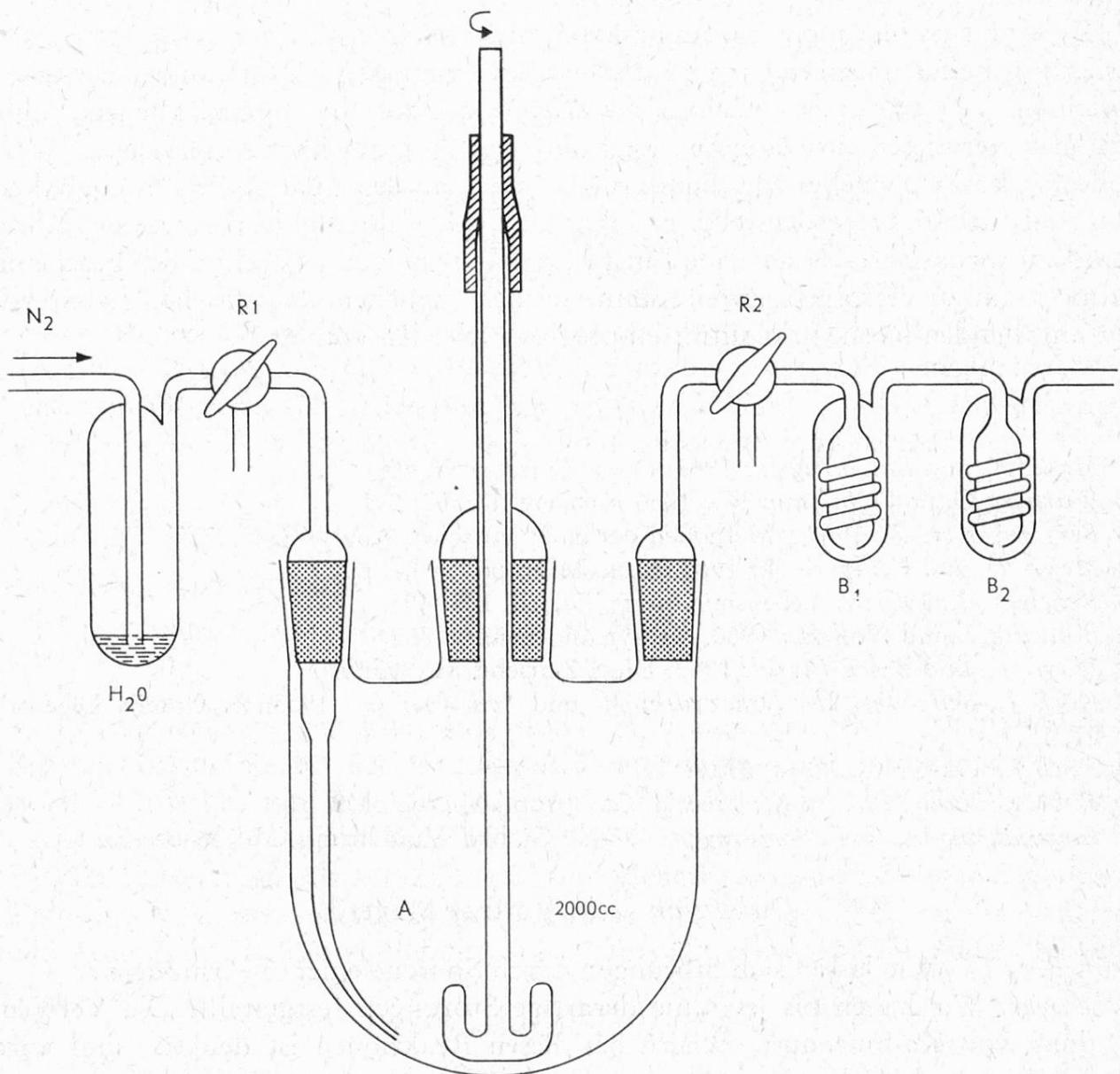


Abbildung 1

Apparatur zur Dosierung des Schwefelwasserstoffes

Qualitativ läßt sich in sehr einfacher Weise Schwefelwasserstoff nachweisen: 50 g Erdbeeren werden in einem Erlenmeyer (200 ml) zerstoßen. Der Erlenmeyer wird sofort verschlossen. Gleichzeitig wird ein am unteren Ende mit Bleitetraacetat-Lösung (10%ig) imprägnierter Filterpapierstreifen in das Gefäß gehängt, und zwar 2–3 cm über der Oberfläche des Fruchtbreis. Der Reagensstreifen verfärbt sich vom Rand aus nach innen. Nach 20–30 Minuten ist die maximale Farbintensität, die von blaßbraun bis braun variiert, erreicht. Mit Hilfe der Farbe von geeichten Vergleichsstreifen läßt sich die Schwefelwasserstoff-Konzentration grob abschätzen. So ermittelten wir in reifen Erdbeeren 0,001 bis 0,003 mMol H₂S/kg. Ferner läßt sich feststellen, daß ganze, unversehrte Erdbeeren keinen H₂S abgeben.

Eine exaktere Dosierung des H₂S versuchten wir auf folgende Weise:
(Siehe nebenstehende Abbildung 1)

Vorerst haben wir die in Abbildung 1 dargestellte Apparatur unter Stickstoff gesetzt. Dann werden 500 g unversehrte Erdbeeren in den Rundkolben A gebracht. Man evakuiert ein- oder mehrmals und stellt durch Zufuhr von reinstem N₂ den Atmosphärendruck wieder her. Anschließend werden 200 ml sauerstofffreies, reinstes Wasser zugefügt. Dieses ist notwendig, um das Zermalmen der Früchte zu erleichtern. Hierauf wird ein langsamer N₂-Strom durch den Kolben und durch die beiden mit 1-n wässriger NaOH gefüllten Spiralwaschflaschen B1 und B2 geleitet (1 Blase/Sekunde). Durch kurzes, energisches Rühren werden die Erdbeeren zerkleinert; anschließend behält man ein langsames Rühren bei. Gemäß Testversuch mit verdünnter wässriger H₂S-Lösung werden unter diesen Bedingungen in 2 Stunden ca. 85 % des Schwefelwasserstoffes abblasen. Der in B1 und B2 absorbierte Schwefelwasserstoff wird nach *Lorant*² dosiert. Arbeitsweise: B1 und B2 werden in einen mit Schliffstopfen verschließbaren 50 ml-Meßzylinder gespült und das Totalvolumen auf 28,2 ml gebracht. Man säuert mit 1,8 ml H₂SO₄ 50prozentig an und gibt sofort 6,7 ml der Lösung A (150 g Zn-acetat, 30 g Na-acetat, 0,15 g NaCl, 1 l H₂O), 7,5 ml der Lösung B (1 g Dimethyl-p-phenyldiaminsulfat in 100 ml H₂O, mit 400 ml H₂SO₄ konz. und Wasser auf 2 l ergänzt) und 2 ml der Lösung C zu (25 g Ferriammoniumsulfat, 5 ml H₂SO₄ konz. und auf 200 ml verdünnt). Dann wird durchgeschüttelt, 60 Minuten stehen gelassen und die optische Dichte bei 672,5 m μ bestimmt (Spektrophotometer UNICAM Sp 500, Zelle von 40 mm; die Vergleichszelle enthält das Gemisch von 18 ml NaOH, 1-n, 1,8 ml H₂SO₄, 50 %, verdünnt mit Wasser auf ein Totalvolumen von 30 ml). Die Schwefelwasserstoff-Konzentration wird schließlich mittels einer experimentell ermittelten Eichkurve erhalten. Die Nachweisgrenze der Dosierung liegt bei 1 γ H₂S ($\sim 3 \cdot 10^{-5}$ mMol) per kg Früchte.

Einige typische Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Danach enthalten frische, reife Erdbeeren $1-2 \cdot 10^{-3}$ mMol Schwefelwasserstoff pro kg Früchte, entsprechend 34–68 γ H₂S. Wir sind der Ansicht, daß es sich um Minimalwerte handelt, da Oxydationsverluste durch Spuren Sauerstoff sowie durch Substratsubstanzen möglich sind. Weiter ergibt sich, daß die Versuchsbedingungen, vor allem die Evakuierungsbedingungen, die Resultate stark beeinflussen. Versuch 22 zeigt,

daß durch eine Lagerung der Erdbeeren, bei der bekanntlich das Aroma schnell leidet, der Schwefelwasserstoff-Gehalt stark zurückgeht. Im Extremfall, d. h. bei verdorbenen Erdbeeren, läßt sich kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisen.

Tabelle 1
H₂S-Dosierung in Erdbeeren

Versuch Nr.	Früchte	Experimentelle Bedingungen	mMol/kg
2	Lyon, frisch	3 × auf 20 Torr evakuiert Versuchsdauer 2 h Versuchsdauer + 15 h Versuchsdauer + 2 h	$9,8 \cdot 10^{-4}$ (85,3 %) $1,4 \cdot 10^{-4}$ (12,1 %) $0,3 \cdot 10^{-4}$ (2,6 %) <hr/> $1,15 \cdot 10^{-3}$ (100 %)
13	Wallis, frisch	2 × auf 20 Torr evakuiert Versuchsdauer 4 h 5 × auf 200 Torr evakuiert Versuchsdauer 4 h	$1,92 \cdot 10^{-3}$ $1,09 \cdot 10^{-3}$
22	Wallis, frisch nach 24 h, 4 ° nach 5 Tagen, 4 °	2 × auf 20 Torr evakuiert Versuchsdauer 4 h Versuchsdauer 4 h Versuchsdauer 4 h	$1,44 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ $0,09 \cdot 10^{-3}$

Die Isolierung und Identifizierung von organischen Schwefelverbindungen erwies sich als äußerst schwierig. Auf das Vorhandensein solcher Substanzen wurde nach analytischen Testen geschlossen, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Ebenso ergab sich, daß die flüchtigen Schwefelverbindungen nur in äußerst geringer Konzentration vorliegen dürften. Wir arbeiteten Anreicherungsmethoden aus und versuchten den Nachweis und die Trennung von Mercaptanen, Sulfiden und Disulfiden nach bekannten klassischen Methoden zu erbringen³. Diese Bemühungen führten jedoch zu keinen Resultaten.

Eine rasche Lösung des Problems gelang uns schließlich mit Hilfe der Massenspektrometrie. Infolge der bereits erwähnten äußerst geringen Konzentration der flüchtigen Schwefelverbindungen mußten diese vorerst möglichst spezifisch angereichert werden. Eine erste Anreicherung erfolgte während der Vakuum-Dünnschichtdestillation eines unter Stickstoff hergestellten Erdbeerbreies. Für die Beschreibung der Apparatur verweisen wir auf eine bereits früher erfolgte Publikation⁴. Während dieser Dünnschichtverdampfung wird ein stärkerer Stickstoffstrom (50ml/Minute) in den Kolonnenkopf eingesaugt (Figur 1, Ventil V10⁴). Dadurch werden größere Mengen von flüchtigen Stoffen in die Vakuumleitung mitbefördert, zusammen mit nicht kondensiertem Wasserdampf. Der größte Teil

des letzteren, sowie die weniger flüchtigen organischen Substanzen, werden in Kühlfallen ($t = -20^\circ$) kondensiert. Anschließend passiert der Gasstrom ein System von Waschflaschen: Zwei erste Gefäße enthalten eine schwefelsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung zur Abtrennung der Carbonylverbindungen. Es handelt sich vor allem um Acetaldehyd und Aceton. Dann durchfließt der Gasstrom ein doppeltes Peligotrohr (A, Abbildung 2), das auf -20° gekühlt ist. Dasselbe enthält Glasperlen, welche mit einer Mischung von 10prozentiger KOH-Lösung und Aethylenglykol (6:4) durchtränkt sind. In diesem Gemisch werden die flüchtigen organischen Substanzen quantitativ zurückgehalten. Pro Versuch haben wir 120–150 kg Erdbeeren eingesetzt. Nach beendeter Destillation wird das Peligot-

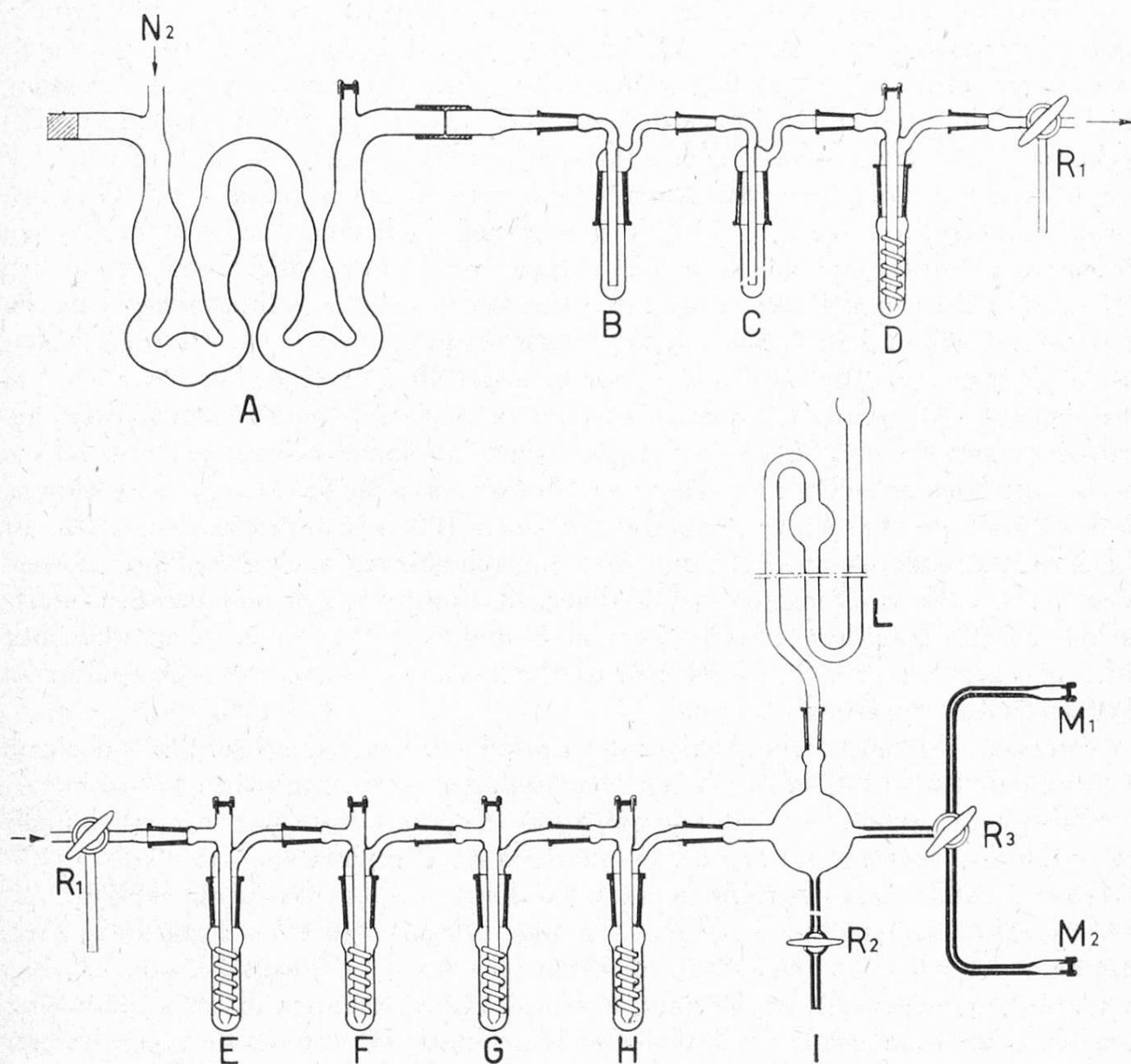


Abbildung 2

Apparatur zur Anreicherung der flüchtigen organischen Schwefelverbindungen

rohr an das in Abbildung 2 dargestellte System angeschlossen und auf 20° erwärmt. B und C sind 2 einfache Waschflaschen, gefüllt mit einer milchsauren Pb-acetat-Lösung (5 g Pb-acetat in 100 ml H₂O + 1 g Milchsäure; mittels eines N₂-Stromes wird vorgängig die freigesetzte Essigsäure abgetrieben). D bis H sind Spiralwaschflaschen, die oben mit einem Membranstopfen verschlossen sind. D enthält eine schwefelsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung, E und F enthalten je 5 ml einer wässrigen 10prozentigen KOH-Lösung, G und H sind leer. Die Glaskugel I besitzt ein Volumen von 150 ml und ist mit einem Druckmanometer, welches mit Aethylenglykol gefüllt ist, verschlossen.

Trennungsgang: Durch das System wird ein N₂-Strom geleitet, der durch R₂ entweicht. Durch Regulierung dieses Hahnens wird in der Apparatur ein schwacher Überdruck eingestellt. Mittels einer Injektionsspritze wird in A mit Milchsäure angesäuert (zuerst starke CO₂-Entwicklung). In B und C wird der Schwefelwasserstoff als PbS ausgefällt, während Pb-mercaptide in milchsaurer Lösung nicht gebildet werden. In D werden eventuelle Spuren von Carbonylen zurückgehalten. Alle sauren Substanzen, inklusive der Mercaptane, werden in E und F absorbiert. Der Fortschritt der Auftrennung kann durch Entnahme von Geruchspröben kontrolliert werden. So lässt sich schnell nach dem Ansäuern bei R₁ ein intensiver Mercaptangeruch feststellen; dieser wird vollständig absorbiert in den Waschflaschen E und F. Nach ca. 2 Stunden lassen sich schwefelige Gerüche bei R₂ feststellen, während Proben bei R₁ nur noch schwach riechen. In diesem Moment wird die erste Ampulle für die MS-Analyse abgefüllt. Die Spiralflaschen G und H werden auf -60° gekühlt, um den Gasstrom zu trocknen. Der Hahn R₂ wird geschlossen und R₃ nach M₁ geöffnet. Bei einem Monometerüberdruck von 30 cm wird mittels einer beidseitig zugespitzten Injektionsnadel bei M₁ eine getrocknete, auf 0,001 Torr evakuierte Ampulle (Volumen 100 ml) angeschlossen. Diese ist nach ca. 60 Sekunden abgefüllt und wird zugeschmolzen. Nach dieser Etappe werden die Gefäße A-D mittels des Hahnens R₁ ausgeschaltet und der Stickstoffstrom bei R₁ eingeleitet. Man säuert in E und F mit Milchsäure an und füllt hierauf nach der eben beschriebenen Methode bei M₂ weitere 3-4 Ampullen in kurzen Zeitintervallen ab.

Massenspektrometrische Analyse des Ampulleninhalts (durchgeführt auf einem Consolidated 21-103C-Instrument): Die Ampullen werden mit dem Spekrometer-Einlaßsystem verbunden und mit flüssigem N₂ abgekühlt. Der Ampulleninhalt wird dann stufenweise erwärmt, und innerhalb des Bereiches von -180° bis +80° werden 5-10 Spektren aufgenommen. Charakteristische Peaks dieser MS-Aufnahmen sind im oberen Teil der Tabelle 2 angeführt. Bis zu einer Fraktionierungs-temperatur von -80° zeigen alle Spektren sehr intensive Peaks bei m/e 28 (N₂) und 44 (CO₂); ebenfalls ist der Sauerstoffpeak (32) erstaunlich intensiv. Bei weiter ansteigender Temperatur wird auch der Wasserpeak (18) stark. Entgegen unserer Erwartung war es somit nicht möglich, eine gute Trennung des N₂, CO₂ und H₂O von den flüchtigen organischen Substanzen zu erzielen. Die übrigen angeführten typischen Peaks erscheinen am intensivsten bei dem Fraktionsbereich von -80° bis 0°.

Tabelle 2

MS-Analyse flüchtiger Schwefelverbindungen der Erdbeere

Charakteristische Peaks aus den Erdbeersubstanzen,
m/e: **18, 27, 28, 29, 32, 33, 41, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 79, 94**

Intensivste Peaks flüchtiger Schwefelverbindungen^{a)}:

CH_3SH	MG 48 m/e: 47 (100) ^{b)} , 48 (76), 45 (41), 46 (14,7), 33 (12,1)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	MG 62 m/e: 29 (100), 62 (96), 27 (81), 47 (80), 28 (43)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	MG 76 m/e: 47 (100), 43 (80), 27 (79), 41 (75), 76 (70)
CH_3SCH_3	MG 62 m/e: 47 (100), 62 (83), 45 (62), 46 (43), 35 (35)
CH_3SSCH_3	MG 94 m/e: 94 (100), 45 (62), 79 (59), 46 (36), 47 (25)

a) Nach der API-Sammlung.

b) Die Werte in Klammern geben die prozentualen Intensitäten in bezug auf den stärksten Peak an.

Im unteren Teil der Tabelle figurieren die intensivsten Peaks bekannter Schwefelverbindungen. Darin sind diejenigen in Kursivschrift, welche ebenfalls in den Spektren der Erdbeersubstanzen auftreten. Vom Methylmercaptan sind darin alle intensiven Peaks vorhanden. Als charakteristisch können jedoch nur die Peaks 47, 48 und 33 in Betracht gezogen werden. Zum Massenverhältnis 45 können das CO_2 -Isotopenion und das $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ion beitragen; am Peak 46 könnte dementsprechend auch das $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Molekülion beteiligt sein. (Aethylalkohol kommt als solcher in den Erdbeeren vor; ferner könnte er bei unserer Versuchsanordnung durch Verseifung von flüchtigen Aethylestern entstanden sein.) Die Folge 47, 48, 33 lässt jedoch eindeutig auf Methylmercaptan schließen. Methylmercaptan ist nicht möglich infolge Abwesenheit des Peaks 62, und ebenso Propylmercaptan, da der Peak 76 fehlt. Dimethylsulfid kommt nicht in Betracht infolge Fehlens des starken 62iger Peaks. Das Auftreten der Fragmente 79 und 94 beweist die Anwesenheit von Dimethyldisulfid. Höhere Peaks, die Schwefelverbindungen zugeordnet werden könnten, treten in den Spektren nicht auf. Hingegen weisen die Spektren Peaks von offensichtlich nicht schwefelhaltigen Substanzen auf, die in der Tabelle nicht angeführt sind. Weiter ist zu erwähnen, daß infolge der großen Intensität der N_2 -, CO_2 -, und H_2O -Peaks die relative Intensität der Schwefelpeaks klein ist. Infolgedessen war es nicht möglich, zur weiteren Bestätigung der schwefelhaltigen Fragmente die um 2 Masseneinheiten höheren Isotopenfragmente heranzuziehen. Genauere quantitative Aussagen sind nicht möglich bei der beschriebenen Versuchsdurchführung. Größenordnungsmäßig kann auf eine Konzentration von 1–10 $\gamma \text{ CH}_3\text{SH}$ (1–10 ppb.) pro kg Erdbeeren geschätzt werden⁵. Die Dimethyldisulfid-Konzentration liegt wesentlich unter derjenigen des Methylmercaptans. Infolge des mitanwesenden Sauerstoffs könnte das Disulfid durch Oxydation des Methylmercaptans gebildet worden sein.

Der Referent dankt Herrn Prof. K. Biemann, M. I. T., Cambridge/USA, für die Aufnahme und Interpretierung der Massenspektren, sowie Herrn P. Enggist für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Zusammenfassung

In frischen zerstoßenen Erdbeeren konnten Schwefelwasserstoff ($c = 34\text{--}68 \gamma/\text{kg}$), Methylmercaptan (geschätzte Konzentration: $1\text{--}10 \gamma/\text{kg}$ und Spuren von Dimethyldisulfid identifiziert werden.

Die Identifizierung der organischen Schwefelverbindung gelang nur unter Einsatz des Massenspektrometers. Der beschrittene Analysengang wird detailliert beschrieben.

Résumé

En partant de fraises fraîches, écrasées, on a pu identifier les substances suivantes: l'acide sulfhydrique ($c = 34\text{--}68 \gamma/\text{kg}$), le méthylmercaptop (concentration estimée: $1\text{--}10 \gamma/\text{kg}$) et des traces de diméthyl-disulfure.

L'identification des composés soufrés organiques a été possible uniquement à l'aide du spectromètre de masse. La voie d'analyse utilisée est décrite en détail.

Summary

Hydrogen sulphide ($c = 34 \gamma/\text{kg}$), methylmercaptan (estimated concentration $1\text{--}10 \gamma/\text{kg}$) and traces of dimethyl disulphide have been identified in fresh crushed strawberries.

The identification of the organic sulphur compounds was only possible by the use of a mass spectrometer. The analytical procedure employed is described in detail.

Bibliographie

- 1 9. Mitteilung der Reihe «Untersuchung von Aromastoffen». 8. Mitteilung: Winter M., Stoll M., Warnhoff E. W., Greuter F. und Büchi G., J. Food Sci. **28**, 554 (1963).
- 2 Lorant I. St.: C. **1930 I**, 1334; Zeitschr. physiol. Chem. **185**, 245 (1929).
- 3 Segal W. und Starkey R. L.: Analyt. Chem. **25**, 1645 (1953).
- 4 Winter M., Palluy E., Hinder M. und Willhalm B.: Helv. **45**, 2186 (1962). Schema der Apparatur: Fig. 1.
- 5 Zur Orientierung sei angefügt, daß der Geruchsschwellenwert für Aethylmercaptan in Luft schätzungsweise bei 0,02 ppb. liegt (H. Gilman, Organic Chemistry, An Advanced Treatise, p. 839. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958). Für die Geschmackschwelle von Methylmercaptan gibt M. Rothe (Ernährungsforschung **VII**, Heft 4, S. 639 [1963]) eine Konzentration von $0,02 \text{ ppb. } (2,10^{-11})$ an.

Diskussion

Prof. Schumacher: Wie verhält sich der Wohlgeruch in bezug auf schwefelhaltige Verbindungen?

Dr. Winter: Die schwefelhaltigen Verbindungen sind für den Frischgeruch sehr wesentlich. Unangenehm ist das leicht entstehende Dimethyldisulfid.

Prof. Schmid: Weshalb wurde mit Milchsäure angesäuert?

Dr. Winter: Man kann irgendeine nichtflüchtige Säure verwenden.

K. Mayer: Bestehen Unterschiede zwischen verschiedenen Sorten bezüglich des Gehaltes an flüchtigen Schwefelverbindungen?

Dr. Winter: Wir haben nur die Sorten «Madame Moutot» und «Surprises des Halles» untersucht. Spezifische Unterschiede ließen sich nicht feststellen.

K. Mayer: Auch Aprikosen und Trauben können Schwefelwasserstoff entwickeln. Kann der Referent hierüber Auskunft geben?

Dr. Winter: Entwicklung schwefelhaltiger Verbindungen ist bei vielen Obstarten möglich. Über die biologische Bedeutung dieser Verbindungen kann ich keine Aussagen machen.

K. Hüni und *G. Zanetti*, Eidg. agrikulturchemische Versuchsanstalt, Liebefeld/Bern:

Über den Einfluß von Arsenverbindungen als Futterzusatz auf den Arsengehalt von Fleisch und Leber

I. Einleitung

Die Verwendung von Arsenverbindungen als Heilmittel reicht in das Altertum zurück. Im Laufe der Zeit hat man dann festgestellt, daß Arsenverbindungen nicht nur als eigentliche Heilmittel, sondern in bestimmten kleinen Dosen auch als Stärkungsmittel verwendet werden können. Pferde sollen beispielsweise ein glänzendes Fell und einen feurigen Blick bekommen und es ist eigentlich nicht verwunderlich, daß auch Oskar Kellner¹ im Jahre 1876 über einen Fütterungsversuch berichtet, in welchem durch die Verabreichung kleiner Mengen Arsenik ein Lebendgewichtzuwachs bei Hammeln eintrat. Nachher scheint das Interesse zur Verwendung als Futterzusatz wieder eingeschlafen zu sein; es ist zu vermuten, daß die Handhabung dieses Giftes für den Landwirt als zu gefährlich betrachtet wurde. Später ist festgestellt worden, daß organische Arsenverbindungen mit fünfwertigem Arsen weniger giftig sind und die pharmazeutische Industrie schuf eine Reihe von Heilmitteln auf dieser Grundlage. Seit etwa 1950 werden diese organischen Arsenverbindungen auch als Zusatz zu Futtermitteln verwendet. Sie sollen ähnlich wie die nutritiv eingesetzten Antibiotika den Gewichtszuwachs und das Allgemeinbefinden der Tiere günstig beeinflussen.

Heute sind es zwei Verbindungen, die für unsere Betrachtungen eine Rolle spielen und in größeren Mengen verwendet werden:

1. die p-Aminophenylarsonsäure oder Arsanilsäure,
2. die 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure (abgekürzt: «3-Nitro»).

Für Truthühner wäre auch die 4-Nitrophenylarsonsäure zu erwähnen.

Die Frage der Verwendung dieser Verbindungen als Futterzusatz hat sich auch für die Schweiz gestellt. Anfänglich haben wir entsprechende Bewilligungen verweigert. Verschiedene Umstände haben uns dann gezwungen, provisorische Ge-

nehmigungen (Erlaubnis gemäß Art. 12 der Verordnung über den Verkehr mit landwirtschaftlichen Hilfsstoffen) zu erteilen und eigene Versuche anzusetzen, die später einmal die abschließende Stellungnahme erleichtern sollten.

Die entscheidende Frage ist die, ob bei der Verfütterung von Arsenverbindungen das Fleisch und die übrigen eßbaren Teile der Tiere oder die Eier so mit Arsen angereichert würden, daß sie vom lebensmittelpolizeilichen Standpunkt aus beanstandet werden müßten. An erster Stelle steht die Verwendung von Arsenverbindungen bei der Geflügelmast, deshalb wurden vorerst Versuche und entsprechende Untersuchungen bei der Hühnermast ausgeführt.

II. Die Versuchsanordnung geht aus Tabelle 1 hervor:

Tiermaterial:

Versuch 1: 4 Wochen alte Kreuzungstiere

Versuch 2: 4 Wochen alte Leghornhähnchen

Geprüfter Arsenzusatz:

Versuch 1: 50 mg 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure je kg, entsprechend 14 mg As je kg Futter

Gehalt des Grundfutters: 0,9 mg As je kg

Versuch 2: 90 mg Arsanilsäure je kg,

entsprechend 31 mg As je kg Futter

Gehalt des Grundfutters: 0,5 mg As je kg

<i>Gruppe 1</i> 8 Tiere 6 Wochen Grundfutter	<i>Gruppe 2</i> 8 Tiere 4 Wochen Arsenzulage 2 Wochen Grundfutter	<i>Gruppe 3</i> 8 Tiere 5 Wochen Arsenzulage 1 Woche Grundfutter	<i>Gruppe 4</i> 8 Tiere 6 Wochen Arsenzulage —

Am Ende dieser Versuche wurden die Tiere geschlachtet und von jedem Tier ein Stück Schenkelfleisch und die Leber zur Untersuchung auf den Arsengehalt entnommen.

Bei Versuch 1 wurden die zu untersuchenden Organe gruppenweise getrocknet und gemahlen. An der Untersuchung beteiligten sich das Laboratorium des Kantonschemikers in Zürich, die Versuchsanstalt Maastrich (Holland) und unser Laboratorium. Wir möchten den beiden Laboratorien auch an dieser Stelle für Ihr Interesse am Versuch und die Mitarbeit danken.

Bei Versuch 2 wurden Muskelfleisch und Leber der Tiere einzeln getrocknet und gemahlen, um auch Unterschiede der Tiere innerhalb der Gruppen ermitteln zu können. Leider erwiesen sich die entnommenen Fleischproben als zu klein für eine genügende Anzahl von Einzelbestimmungen, so daß nur die Ergebnisse der

Untersuchung der Gruppen angegeben werden können. Wegen der Kleinheit der Einzelproben konnten auch keine Kontrollbestimmungen durch ein zweites Laboratorium veranlaßt werden.

Das Laboratorium des Kantonschemikers in Zürich untersuchte die Proben aus dem ersten Versuch nach der von *H. Furrer*² publizierten Methode. Wir verwendeten die AOAC-Methode³, die uns für die Serienbestimmungen besser geeignet schien. Die Proben werden dabei mit einem Brei von Magnesiumoxyd und Magnesiumnitrat getrocknet und verascht und die Asche in Salzsäure aufgenommen. Der mit Zink freigesetzte Arsenwasserstoff wird in einer Kaliumpermanganat und Quecksilberchlorid enthaltenden Lösung absorbiert und das Arsen schließlich als Arsen-Molybdän-Komplex kolorimetrisch bestimmt.

III. Die Ergebnisse

Tabelle 2

Versuch 1

Der Arsengehalt von Fleisch und Leber von Mastgeflügel, in mg je kg Trockensubstanz, bei Verfütterung von 50 mg «3-Nitro» je kg Futter

	6 Wochen Grundfutter	4 Wochen As-Zulage 2 Wochen Grundfutter	5 Wochen As-Zulage 1 Woche Grundfutter	6 Wochen As-Zulage
<i>Fleisch</i>				
Laboratorium I	0,53	0,58	0,82	0,88
Laboratorium II	0,58	(0,89)	(0,59)	0,96
Laboratorium III	—**	—	—	(1,91)*
Mittel	0,56	0,58	0,82	0,91
<i>Leber</i>				
Laboratorium I	0	1,82	1,94	4,10
Laboratorium II	< 0,50	1,09	1,77	3,96
Laboratorium III	0,54	—	—	4,34
Mittel	< 0,50	1,45	1,86	4,13

* eingeklammerte Werte bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt

** nicht untersucht

Die Tabellen 2 und 3 zeigen die Ergebnisse beider Versuche. Es ist daraus zu entnehmen, daß bei der Zulage von Arsenpräparaten der Arsengehalt des Geflügelfleisches auf etwa die doppelte Höhe wie bei der Fütterung ohne Arsenzusatz ansteigt. Bei der Leber ist etwa eine 10–15fache Anreicherung festzustellen. Wird die Arsenzulage weggenommen, so sinkt der Arsenspiegel des Fleisches in kurzer Zeit auf das Niveau der Fütterung ohne Arsenzusatz. Auch in der Leber ist ein rascher Abfall festzustellen, allerdings wird das Niveau der Grundfütterung innert zwei Wochen im Durchschnitt nicht erreicht.

Tabelle 3

Versuch 2

Der Arsengehalt von Fleisch, Leber, Federn und Haut von Mastgeflügel, in mg je kg Trockensubstanz, bei Verfütterung von 90 mg Arsanilsäure je kg Futter

	6 Wochen Grundfutter	4 Wochen As-Zulage 2 Wochen Grundfutter	5 Wochen As-Zulage 1 Woche Grundfutter	6 Wochen As-Zulage
Fleisch	0,34	0,20	0,31	0,52
Leber	0,21	0,54	0,71	2,80
Federn	0,3	4,5	6,2	9,0
Haut	0,5	—	—	0,8

Eine starke Arsenanreicherung ist in den Federn festzustellen, die Haut hingegen weist nur eine dem Fleisch gleichzusetzende Arsenanreicherung auf.

Etwas auffallend sind die Unterschiede im Arsengehalt zwischen Versuch 1 und 2 (Tabelle 4). Trotzdem der Arsengehalt des Versuchsfutters Nr. 1 niedriger ist (14 mg/kg) als beim Versuchsfutter Nr. 2 (31 mg/kg), enthalten sowohl Fleisch wie Leber aus Versuch 1 mehr Arsen als bei Versuch 2. Ob dieser Unterschied durch besondere Eigenschaften des Grundfutters oder durch das Tiermaterial bedingt ist oder ob sich die beiden Arsenverbindungen im Stoffwechsel der Tiere verschieden verhalten, kann auf Grund dieser Versuche nicht beurteilt werden.

Tabelle 4
Vergleich der beiden Arsenpräparate

Organ	Präparat	Arsengehalt in mg je kg Trockensubstanz	
		Grundfutter	mit Arsenzulage
Fleisch	«3-Nitro»	0,5	0,9
	Arsanilsäure	0,3	0,5
Leber	«3-Nitro»	0,5	4,1
	Arsanilsäure	0,2	2,8

Die Ausscheidung des Arsen nach Sistierung der Arsenzulage scheint individuell stark verschieden zu sein (Tabelle 5). Zwei Tiere der Gruppe 2 haben nach 14 Tagen in der Leber nur noch einen Arsengehalt, der demjenigen der Tiere ohne Arsenzulage gleicht, vier Tiere haben noch etwa den doppelten Wert und zwei Tiere haben das aufgenommene Arsen erst gut zur Hälfte ausgeschieden.

In Tabelle 5, Gruppe 4, sind die Einzelwerte der Lebern der Tiere aufgeführt, die den Arsenzusatz bis zur Schlachtung erhalten haben. Durch ein Mißgeschick konnten leider nur die Lebern von vier Tieren dieser Gruppe untersucht werden.

Auch bei der Arsenanreicherung sind individuelle Unterschiede festzustellen; sie äußern sich jedoch nicht so stark wie bei der Ausscheidung (Variationskoeffizient bei Gruppe 2: 51 %, bei Gruppe 4: 18 %).

Man hätte vermuten können, daß die Arsenanreicherung oder die Arsenauscheidung mit der Wachstumsgeschwindigkeit der Tiere in Beziehung stehen würde. Deshalb ist in Tabelle 5 auch der Lebendgewichtzuwachs der Tiere während der sechswöchigen Versuchsdauer aufgenommen worden. Die untersuchten Tiere dieses Versuches lassen jedoch keinen solchen Zusammenhang erkennen.

Aus Tabelle 5 geht des weiteren hervor, daß mit der gewählten Untersuchungsmethode, die für Serien-Analysen bei größeren Gehalten gut geeignet ist, eine recht große Streuung der Einzelbestimmungen in Kauf genommen werden muß und daß an der unteren Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode gearbeitet wird. Höhere Einwaagen würden zwar die Genauigkeit der Einzelbestimmung verbessern, bei der Untersuchung der Leber einzelner Tiere mußte jedoch sehr sparsam mit der Probe umgegangen werden.

Tabelle 5
Die Variabilität der Untersuchungsergebnisse

Tier Nr.	Lebendgewichtszunahme in g	Arsengehalt der Leber in mg je kg Trockensubstanz						Mittel
		Einzelbestimmungen						
Gruppe 2, 4 Wochen Arsenzulage, 2 Wochen Grundfutter								
43	1270	0,21	0,38	0,13	0,22			0,24
44	1175	0,26	0,38	0,13	0,26			0,26
15	790	0,38	0,59	0,38	0,37			0,43
19	1025	0,59	0,46	0,46	0,26			0,44
24	1325	0,61	0,51	0,41	0,36	0,36		0,45
45	1110	0,48	0,46	0,36				0,43
22	1010	1,11	1,19	0,70	0,72	1,01		0,95
23	1160	1,07	0,89	0,85	0,65			0,87
Gruppe 4, Arsenzulage bis zur Schlachtung								
48	1135	2,99	2,85	2,65	2,95			2,86
52	1110	2,51	2,65	2,47	2,58			2,55
53	795	3,46	3,24	3,05	2,94	3,53		3,24
55	850	2,20	2,12	1,86	2,10			2,07

IV. Diskussion der Ergebnisse

Unsere Ergebnisse stimmen annehmbar mit den Angaben überein, die uns die Herstellerfirmen der Arsenpräparate zur Verfügung gestellt haben. In den Tabellen 6 und 7 werden noch einige Angaben über die Arsenanreicherung von

Eiern⁴ und bei Schweinen⁵ aufgeführt. Ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber den Werten bei Mastgeflügel besteht nicht.

Tabelle 6

Der Einfluß der Verfütterung von Arsanilsäure auf den Arsengehalt von Eiern

	Gehalt an Arsen in mg je kg Frisch-Ei		
	Grundfutter	+ 90 mg Arsanil-säure/kg	+ 180 mg Arsanil-säure/kg
vor Arsenzulage	0,007	0,002	0,002
3 Wochen Arsenzulage	0,000	0,184	0,302
8 Wochen Arsenzulage	0,000	0,150	0,264
11 Wochen Arsenzulage	0,000	0,125	0,009
Arsenzulage sistiert			
2 Wochen später	0,004	0,002	0,009

Tabelle 7

Die Arsenanreicherung in Fleisch, Leber und Niere von Schweinen
bei Verfütterung von 50 mg «3-Nitro» je kg Futter

	Arsengehalt in mg je kg Trockensubstanz		
	Fleisch	Leber	Niere
Kontrolltiere		0,56	0,16
28—40 Tage As-Zulage	unter	5,10	3,96
As-Zulage sistiert			
2 Tage später	Bestimmungs-grenze	1,48	1,84
7 Tage später		0,88	1,40

Kann nun auf Grund dieser Ergebnisse die Verwendung von Arsenverbindungen als Futterzusatz bewilligt werden oder ist ein Verbot angezeigt? Die endgültige Beantwortung dieser Frage ist Sache der lebensmittelpolizeilichen Behörden. Wir können hier nur einigen Überlegungen untergeordneter Natur Raum bieten. Nach Untersuchungen von *Winkler*⁶ wird das Arsen im Körper in fünfwertiger, wahrscheinlich organischer Bindung gespeichert, selbst wenn es in dreiwertiger, anorganischer Form verfüttert wird. *Morehouse*⁷ nimmt an, daß die 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure im Tierkörper zu 3-Amino-4-hydroxyphenylarsonsäure umgebaut oder mindestens zur Hauptsache als solche ausgeschieden wird. Die Toxizität einiger Arsenverbindungen geht aus Tabelle 8 hervor; sie zeigt die großen Unterschiede je nach Wertigkeit und übriger Molekülbeschaffenheit. Nehmen wir nun an, es würde pro Mahlzeit 1 kg trockene Leber verspeist, so würde man mit unseren Versuchstieren gerade knapp die in der *Pharmacopoea Helvetica* für Arsentrioxyd angeführte Dosis maxima simplex (5 mg) an Arsen aufnehmen.

Da kaum jemand pro Mahlzeit mehr als 4 kg frische Leber verspeisen kann und das Arsen nicht in dreiwertiger Form vorliegt, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß beim Genuß von Fleisch oder Leber von Tieren, die mit normalen Mengen von Arsenpräparaten gefüttert wurden, keinerlei Vergiftungsgefahr zu befürchten ist.

Tabelle 8
Dosis letalis (DL_{50}) einiger Arsenverbindungen
intraperitoneal verabreicht, in mg je kg Lebendgewicht (Ratte)

	Präparat	As
Arsenik (As_2O_3)	5	4
Phenylarsonsäure (nicht substituiert)	16	9
4-Aminophenylarsonsäure (Arsanilsäure)	165	84
3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure	775	303
Hippuronamid-4-phenylarsonsäure	1750	566

Die Arsenverbindungen stehen jedoch im Verdacht, krebserzeugend zu wirken. Seitens der Hersteller der Arsenpräparate wird diese Eigenschaft bestritten. Es wird behauptet, bei der Verfütterung organischer Arsenpräparate sei auch in langfristigen Versuchen keine größere Krebshäufigkeit als bei arsenfreier Fütterung aufgetreten. Schließlich sei das Gerücht von krebserzeugenden Eigenschaften auf Beobachtungen an Kaminfegern zurückzuführen, wobei aber auch andere Ursachen einer größeren Krebshäufigkeit in Frage kämen. Solange dieser Verdacht nicht überzeugend entkräftet werden kann, ist jede Anreicherung der Lebensmittel mit Arsen, auch wenn diese weit unterhalb der Giftgrenze liegt, als unerwünscht zu bezeichnen.

Auch ein drittes Moment ist zu berücksichtigen. Die rasche Entwicklung von Wissenschaft und Technik bringt es mit sich, daß die Umwelt des Menschen mehr und mehr von zahlreichen neuen und wesensfremden Stoffen verunreinigt wird, deren Einfluß auf das organische Leben und seine Entwicklung nicht oder nicht genügend bekannt ist. Noch weniger ist man informiert darüber, ob diese Stoffe, die einzeln vielleicht noch harmlos sind, in Kombination im Stoffwechsel aber ganz unerwartete Eigenschaften entwickeln können. Man kann sich daher mit gutem Gewissen auf den Standpunkt stellen, daß jede Möglichkeit einer Anreicherung der Lebensmittel mit Fremdstoffen, so geringfügig sie auch sei, vermieden werden sollte und daß aus diesen grundsätzlichen Erwägungen heraus die Verfütterung von Arsenpräparaten verboten werden sollte.

Zusammenfassung

Bei Zulage organischer Arsenverbindungen (substituierte Phenylarsonsäuren) zum Futter landwirtschaftlicher Nutztiere kann schnelleres Wachstum und bessere Gesundheit beobachtet werden. Das Arsen reichert sich jedoch im Fleisch und in der Leber der Tiere etwas an. In je einem Versuch mit 3-Nitro-4-hydroxy-

phenylarsonsäure (50 mg je kg Futter) und Arsanilsäure (90 mg je kg Futter) wird das Ausmaß der Anreicherung bei der Geflügelmast untersucht. Der Arsengehalt des Muskelfleisches stieg dabei von 0,3 bis 0,5 mg Arsen je kg Fleisch-trockensubstanz auf 0,5 bis 0,9 mg. Bei der Leber stieg der Arsengehalt von 0,2 bis 0,5 mg auf 2,8 bis 4,1 mg je kg Lebertrockensubstanz. Wird der Arsenzusatz einige Tage (1 Woche) vor der Schlachtung weggelassen, so sinkt der Arsengehalt des Fleisches auf das Niveau der arsenfreien Fütterung, während in der Leber meist auch nach längerer Zeit (2 Wochen) noch eine Arsenanreicherung nachweisbar ist. Eine Giftwirkung beim Genuß solcher Lebensmittel ist nicht zu befürchten. Trotzdem erhebt sich die Frage, ob die Verfütterung von wesensfremden Substanzen, die in den Lebensmitteln angereichert werden, nicht schon aus grundsätzlichen Erwägungen zu verbieten sei.

Literatur

- 1 Kellner O.: Landw. Versuchsstationen **19**, 35, (1876).
- 2 Furrer H.: Mittl. Lebensmittelunters. u. Hygiene **52**, 286, (1961).
- 3 Methods of Analysis AOAC: 9. Aufl. (1960), Seite 548.
- 4 Abbott Laboratories: Technical Information No. F-402.
- 5 Carpenter L. E.: Arch. Biochem. **32**, 181, (1951).
- 6 Winkler W. O.: Journ. AOAC. **45**, 80, (1962).
- 7 Morehouse N. F.: Feedstuffs, 1. Juni 1963, Seite 14.

Diskussion

Prof. Schürch: Ich unterstütze den Referenten in seiner Auffassung, daß Arsenpräparate als Futterzusätze nicht bewilligt werden sollten, da mit anderen, harmloseren Futterzusätzen die gleichen Wirkungen erzielt werden können. H. Bickel weist darauf hin, daß ein arsenhaltiges Kokzidiostatikum im Handel ist. Die amerikanische Food and Drug Administration (FDA) verlangt, daß arsenhaltige Futterzusätze 5 Tage vor der Schlachtung nicht mehr verfüttert werden sollen.

Dr. Hüni: Die FDA-Vorschrift steht nur auf dem Papier und wird nicht befolgt. Wir müssen uns entscheiden, ob eine Bewilligung erteilt werden soll oder nicht. Eine Zwischenlösung kommt nicht in Frage.

Prof. Högl: Die schweizerische Ernährungskommission war von Anfang an gegen die Anwendung arsenhaltiger Futterzusätze. Die IKS hat nur Heilmittel zu prüfen, wobei die DL und die Zweckmäßigkeit berücksichtigt werden. Die Aufstellung positiver Listen wie in der USA kann sich bei uns nicht bewähren, da hierdurch die Übersicht verloren geht.

Dr. Hüni: Die IKS hat ein arsenhaltiges Produkt spezifisch als Futterzusatz bewilligt.

Dr. Gisiger: Was geschieht mit Poulets, die arsenhaltiges Futter erhalten haben?

Dr. Hüni: Es muß ein Zeugnis abgegeben werden, das besagt, daß keine Arsenikalien verwendet worden sind.

Dr. Gisiger erkundigt sich nach den für die Erteilung einer Bewilligung maßgebenden Gesichtspunkten.

Dr. Hüni: Wenn eine Wirkung nachgewiesen ist und keine ungünstigen Nebenwirkungen auftreten, so muß das Produkt bewilligt werden. In diesem Fall soll die provisorische Bewilligung zurückgezogen werden.

Barbara Bzowska, Institut für Tierernährung der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich:

Zur Methodik der Untersuchung der Eiqualität

Die ständig wachsenden Anforderungen des Marktes an die Geflügelerzeugnisse zwingen den Produzenten, die Konsumeier in bestmöglicher Qualität zur Verfügung zu stellen. Auch in der Schweiz, wo im Laufe der letzten Jahre die Eierproduktion erheblich angestiegen ist, hat das Problem der Eiqualität vermehrt Beachtung gefunden. Die nachstehend wiedergegebenen Zahlen mögen zur Illustration der Entwicklung der schweizerischen Eiproduktion dienen:

Verbrauch an Schaleneiern		1946	1960
je Kopf der Bevölkerung	Stück	124	162
davon im Inland erzeugt	%	54	59

In vorliegendem Referat soll über die Bestimmung einiger Qualitätsmerkmale von Schaleneiern gesprochen werden, wie sie im Laufe eines Jahres an unserem Institut zur Durchführung gelangte. Die Eier stammten von 96 weißen, in Legebatterien gehaltenen Leghornhennen. Von jeder Henne wurde monatlich ein Ei geprüft.

Folgende Qualitätsmerkmale wurden untersucht:

Außere Merkmale:

1. Gewicht
2. Bruchfestigkeit
3. Spezifisches Gewicht

Innere Merkmale:

4. Schalendicke
5. Eiklarindex
6. Eidotterindex

1. Eigewicht

Das Eigewicht wurde mittels der *Celler-Eierwaage*⁴ bestimmt (Abbildung 1). Ihre Empfindlichkeit beträgt $\pm 0,5$ g und ihr Meßbereich 30 bis 80 g.

Folgende Faktoren beeinflussen das Eigewicht:

	Beeinflussung		Beeinflussung
Alter der Hennen	+	Hohe Umgebungstemperatur	-
Frühe Geschlechtsreife	+	Aufregung, Anstrengung	
Körpergewicht	+	u. a. Streßursachen	+
Zahl der Eier	-	Fütterungsfehler	-

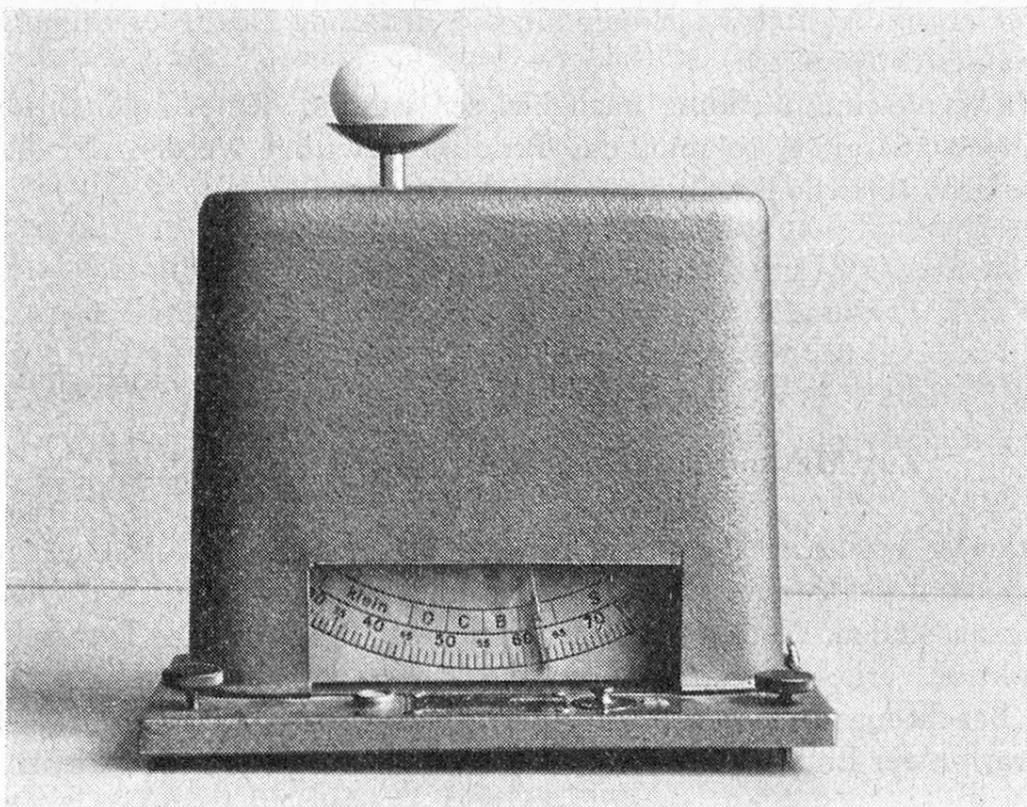


Abbildung 1
Celler-Eierwaage

Nach Jensen¹ soll im gelben Maiskorn eine Substanz vorhanden sein, die für die Erzielung eines maximalen Eigewichtes notwendig ist. Dieser Faktor ist im Rohfett des Maiskornes konzentriert. Die bisherigen Versuche zeigen anderseits, daß das Gewicht des Eies z. B. unabhängig von der Vitamin C-Versorgung der Henne ist.

Der Verbraucher zieht wegen der größeren Portionen möglichst große Eier vor. Diese Bevorzugung steht im Gegensatz zu unseren Kenntnissen über die Qualität. Kleine Eier haben in der Regel einen höheren prozentualen Anteil an Dotter als große, während der Schalenanteil bei kleinen und großen Eiern im Verhältnis zum Eivolumen gleich ist.

In unseren Versuchen variierte das Gewicht des frischen Eies zwischen 55 und 65 g (Extremwerte waren 35,5 und 74 g).

2. Die Bruchfestigkeit der Eischale

Für die Verpackung und für den Transport ist die Stabilität der Eischale von großer Bedeutung. Nach groben Schätzungen dürfte der Anteil an Bruch eiern der Inlandproduktion etwa 5 % betragen. Diese Eier werden als minderwertig an Kühlhäuser geliefert und als Gefriervolleier zu einem reduzierten Preis verkauft. Solche Einbußen sollten im Interesse der Rendite der Legehennenhaltung soweit als möglich vermieden werden. Darum haben die Faktoren, die für die Bruchfestigkeit der Eischale verantwortlich sind, in neuerer Zeit vermehrtes Interesse gefunden.

Eine besonders wichtige Rolle scheinen gewisse Ernährungsfaktoren sowie die Jahreszeiten bzw. die durch diese bedingte Umgebungstemperatur zu spielen. Nach Thornton⁹ verbesserte Vitamin C die sonst bei hoher Temperatur (24–26 °C) nicht befriedigende Schalenqualität, wobei der Ca-Gehalt im Futter 2,5 % und mehr betrug.

Bei einer Umgebungstemperatur von 10 bis 15 °C erzielte Peterson³ dann eine gute Stabilität der Eischale, wenn das Futter 4,5 bis 5,2 % Ca enthielt. Aus seinen Ergebnissen folgert er im übrigen, daß der minimale Calciumbedarf der Legehennen bei normalen Temperaturverhältnissen um 3,7 % zu liegen scheine, während bei hohen Temperaturen 4,5 % Calcium wünschenswert seien. Die Form, in der das Calcium verabreicht wurde, schien die Schalenbeschaffenheit nicht beeinflußt zu haben. Dagegen wiesen die Ergebnisse darauf hin, daß bei separater Verabreichung von Muschelschalen ad libitum das Calcium weniger wirkungsvoll ausgenützt wurde, als wenn die Schalen entweder ganz oder als Mehl dem Futter beigemischt waren. Wesentlich ist jedenfalls, daß der Calciumbedarf des Legehuhnes hinsichtlich der Qualität der Eischale bis zu einem gewissen Grade temperaturabhängig ist, in dem Sinne nämlich, daß höhere Umgebungstemperaturen eine größere Ca-Zufuhr erfordern. Erwähnt sei noch, daß die mit dem Alterwerden der Hennen allmählich eintretende Verschlechterung der Schalenbeschaffenheit durch eine erhöhte Calciumaufnahme nicht beeinflußbar ist.

Vermerkt sei schließlich, daß die Bruchfestigkeit der Eischale durch einen Zusatz von Zink zum Futter sowie durch reichliche Versorgung des Huhnes mit Vitamin D verbessert werden kann.

Verschiedene Autoren^{5, 12} haben nachgewiesen, daß Schalenfestigkeit und Schalendicke in Wechselbeziehung zueinander stehen (Korrelationskoeffizient je nach Meßverfahren $r = 0,35$ bis $0,77$), daß aber die Schalendicke nicht der einzige, die Schalenfestigkeit beeinflussende Faktor ist. Weitere Faktoren, die wahrscheinlich auf die Bruchfestigkeit einen Einfluß haben, sind: Zahl der Poren, Schaleneiweißgehalt und Schalenwölbung.

Die Meßverfahren zur Bestimmung der Bruchfestigkeit der Eischale können sich beziehen auf:

1. Die Prüfung der Druckfestigkeit
2. Die Prüfung der Schlagfestigkeit.

Nach Tyler¹² ist die Mittelpartie des Eies gegen Schläge widerstandsfähiger als das spitze Ende. Gegenüber Druck zeigt jedoch das Ei ein anderes Verhalten. Die Methoden zur Prüfung der Druckfestigkeit beruhen im allgemeinen auf der Verwendung eines Gewichtes, welches das Ei zunehmend belastet, bis es bricht. Im Gegensatz hierzu beruhen die Methoden zur Bestimmung der Schlagfestigkeit zu meist auf der Verwendung eines frei auf das Ei fallenden Gewichtes.

In unseren Untersuchungen haben wir die zweite Methode gewählt, da wir die Gefahr einer Beschädigung der Eier durch Schläge als wichtiger betrachteten als durch Druck.

Wir bestimmten die Schlagfestigkeit der Eischale mit Hilfe eines nach Müller² hergestellten Apparates (Abbildung 2).

Eine 4 g schwere Stahlkugel wird zwecks Vermeidung eines Stoßes auf diese mittels eines Fotoauslösers auf den äquatorialen Teil des Eies fallen gelassen. Von Schlag zu Schlag wird die Fallhöhe um 1 mm solange vergrößert, bis ein erster Riß in der Schale auftritt.

In unserem Versuche variierte die Schalenfestigkeit der Eier zwischen 9,5 cm im Winter und 8,5 cm im Sommer. Die Extremwerte betrugen 8,0 und 12,5 cm. Die Schlagfestigkeit der Eischalen variierte nicht nur von Henne zu Henne, sondern bei der gleichen Henne auch von Ei zu Ei.

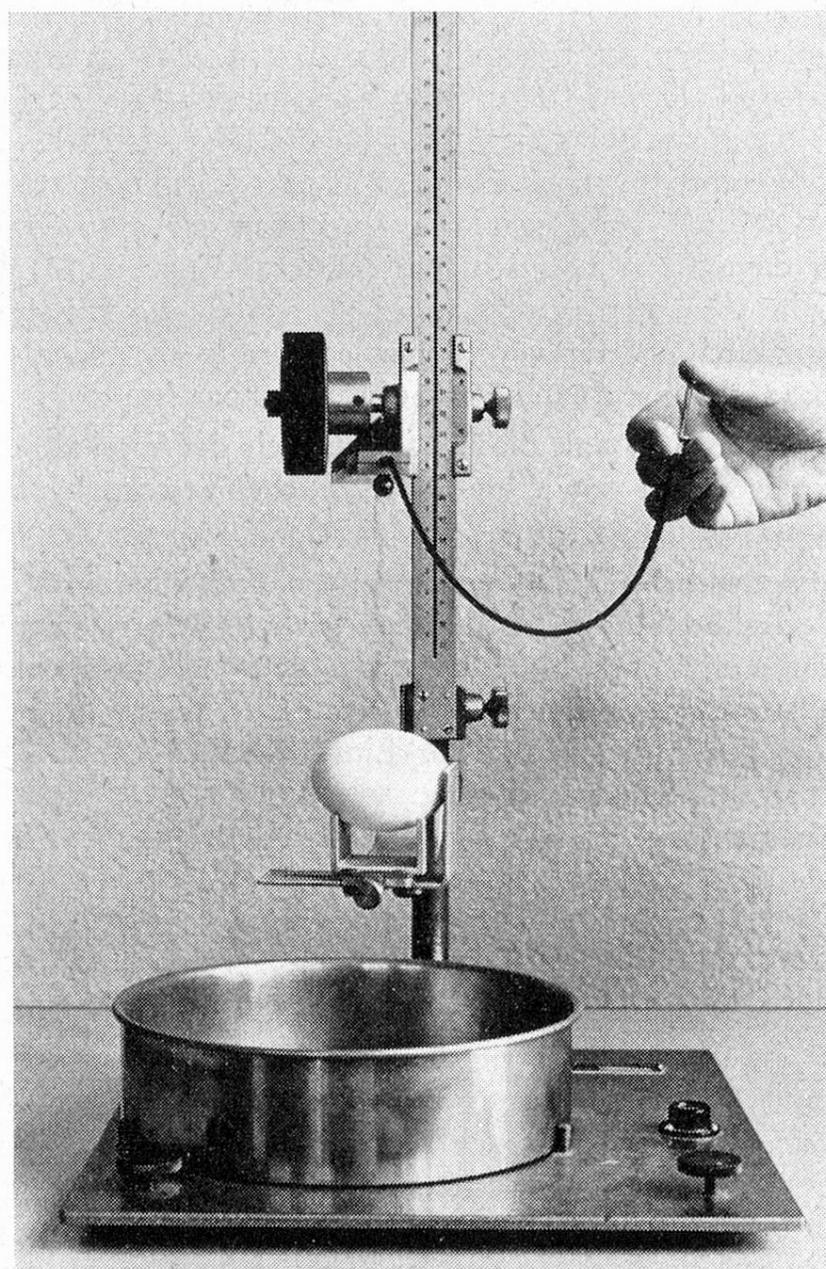


Abbildung 2
Meßapparat zur Prüfung der Schlagfestigkeit der Eischale
(Konstruktion nach Müller)

Im übrigen sei bemerkt, daß auf das gesamte Untersuchungsmaterial 1,36 % schalenlose Eier entfielen. Diese traten ausschließlich bei Hennen auf, die sich am Anfang des 2. Lebensjahres befanden.

3. Das spezifische Gewicht

Zwecks Bestimmung des spezifischen Gewichtes wird das Ei in eine von neun vorbereitete $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen gebracht, deren Dichte zwischen 1,060 und 1,100 mit einer Abstufung von je 0,005 g/cm³ variiert. Das spezifische Gewicht der Lösung, in der das Ei weder an der Oberfläche schwimmt noch auf den Boden sinkt, entspricht dem spezifischen Gewicht des Eies.

Das spezifische Gewicht der Eischale ist beinahe doppelt so groß wie dasjenige des Eiinhaltes⁶. Daher ist das spezifische Gewicht weitgehend von der Schalendicke abhängig (Korrelationskoeffizient $r = 0,76$).

Das optimale spezifische Gewicht für den Schlupf beträgt nach *Svensson*⁸ 1,075–1,080. Der Versuchsansteller konstatierte mit abnehmender Dichte der Eier sinkende Schlupffähigkeit.

In unseren Versuchen variierte das spezifische Gewicht zwischen 1,080–1,090 (Extremwerte 1,060 und 1,100).

4. Die Schalendicke

Die Schalendicke wird mit Hilfe eines Mikrometers bestimmt (Abbildung 3). Die Genauigkeit der Ablesung beträgt $\pm 0,001$ mm. In unseren Untersuchungen wurde von jedem Ei je 1 Schalenstück aus der Äquatorialzone und aus den beiden Polflächen gemessen. Notiert wurde der aus diesen 3 Messungen sich ergebende Minimalwert. Die Bestimmung erfolgte an trockenen Schalen etwa einen Tag nach dem Zerbrechen des Eies.

Bei hoher Umgebungstemperatur weisen die Eier in der Regel dünnere Schalen auf als bei kühler Umgebung. Nach *Thornton*¹⁰ lässt sich dieser ungünstige Einfluß hoher Umgebungstemperaturen durch Vitamin C-Gaben mildern, vor allem dann, wenn die Hennen eine eiweißarme Ration mit nur 13 % Rohprotein erhalten. Bei Verabreichung von Futtermischungen mit 17 % Rohprotein wurde dagegen eine Umkehrung der Vitamin C-Wirkung auf die Schalendicke bei hoher Umgebungstemperatur festgestellt.

Die Variabilität der Schalendicke des Eies ist nach *Tyler*¹¹ an beiden Polen größer als an der äquatorialen Zone. Ferner haben seine Untersuchungen gezeigt, daß die Schalen in der Mittelpartie dünner sind als an beiden Enden. Unsere Untersuchungen haben den erst genannten Befund des Autoren nicht bestätigt. Die Variabilität der Schalendicke erwies sich über das ganze Ei als rein zufällig. Der Minimalwert der Schalendicke variierte in unseren Untersuchungen zwischen etwa 0,350 mm am Anfang der Legetätigkeit und etwa 0,310 mm im Herbst des 2. Legejahres. Die Extremwerte betrugen 0,430 und 0,241 mm.

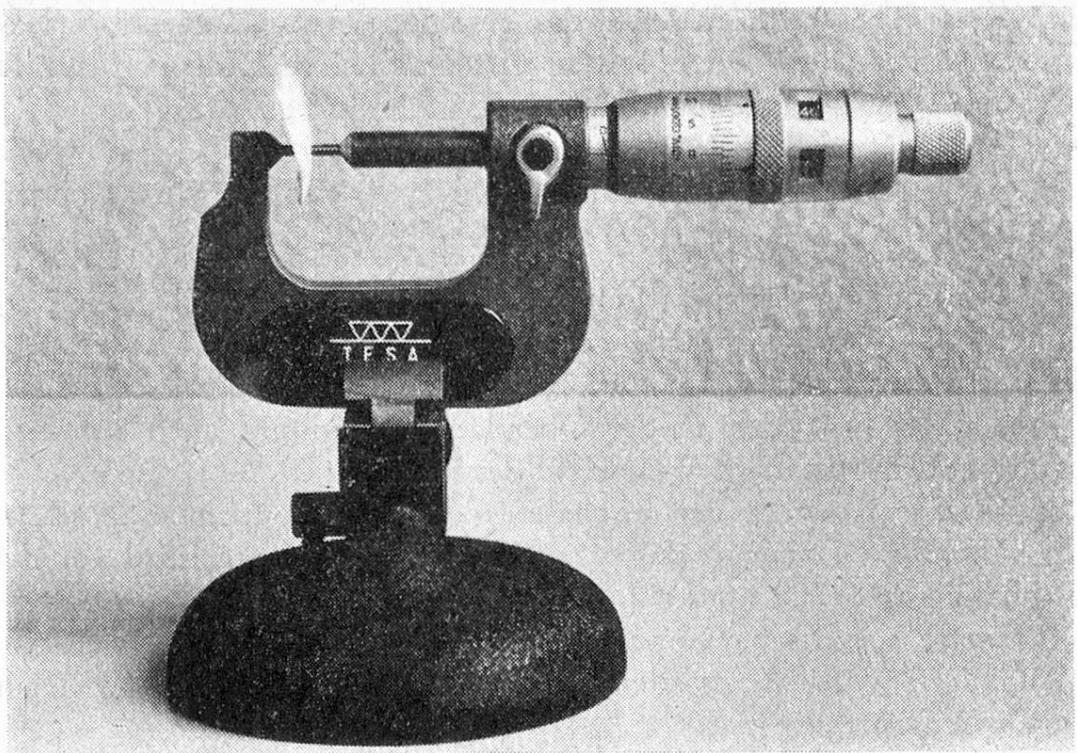


Abbildung 3
Mikrometer zur Bestimmung der Eischalendicke

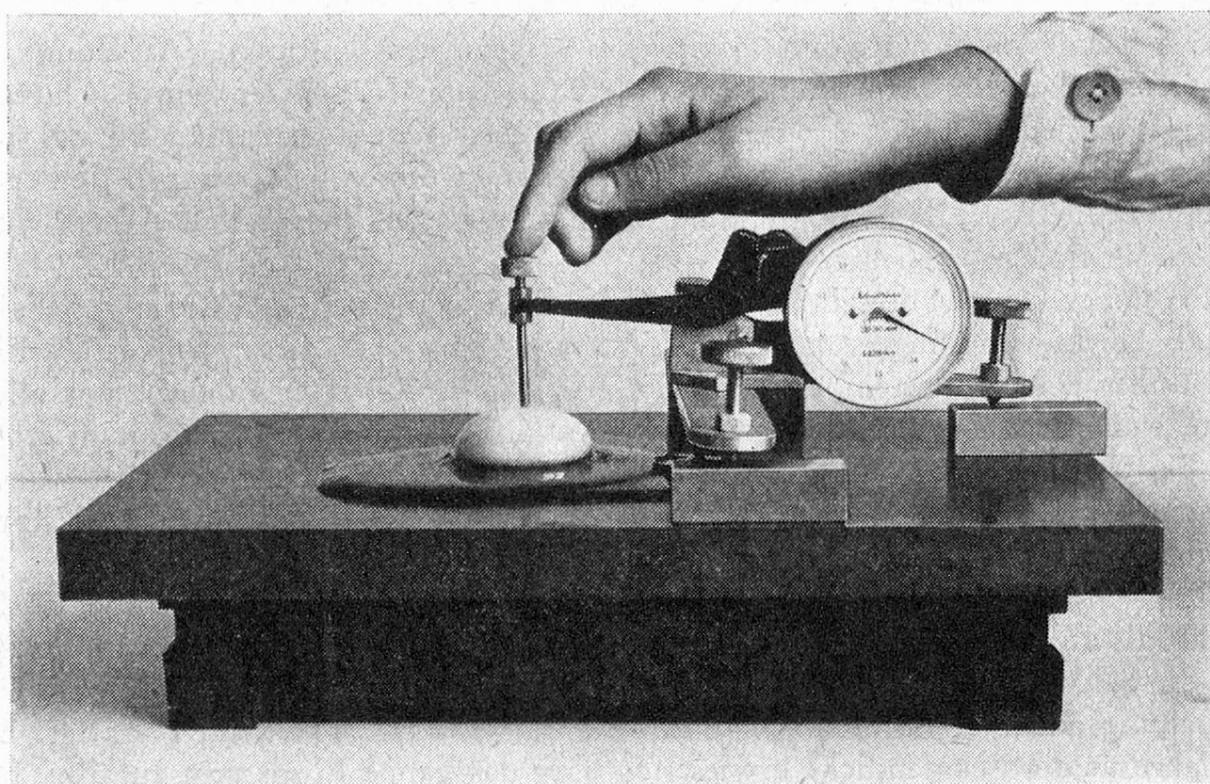


Abbildung 4
Meßapparat zur Bestimmung der Höhen von Dotter und Eiklar

5. Eiklar- und Eidotterindex

Es ist seit langem bekannt, daß Haltbarkeit (Lagerfähigkeit) und funktionelle Eigenschaften (Eignung als Zugabe bei der Herstellung von Backwerk) des Eies sehr ausgeprägt von der Dotter- und Eiklarstruktur abhängen. Maßstäbe für diese Struktureigenschaften bilden der Eiklar- und Eidotterindex. Diese messen die Formgröße von Eiklar und Dotter.

Der Dotter eines frischen Eies von guter Qualität zeigt sich hochgewölbt und ist von einem gut ausgebildeten, zähflüssigen Eiklarmantel umgeben, während qualitativ minderwertige Eier einen flachen Dotter und dünnflüssiges Eiklar aufweisen, die beide eine relativ große Fläche einnehmen.

Zur Charakterisierung dieser Eigenschaften mißt man die Höhe von Eiklar und Dotter mit Hilfe einer Höhenmeßuhr (Abbildung 4). Der Durchmesser vom Eiklar wird mittels einer Schieblehre jeweils in 2 Richtungen gemessen (Abbildung 5), derjenige des Dotters in einer Richtung.

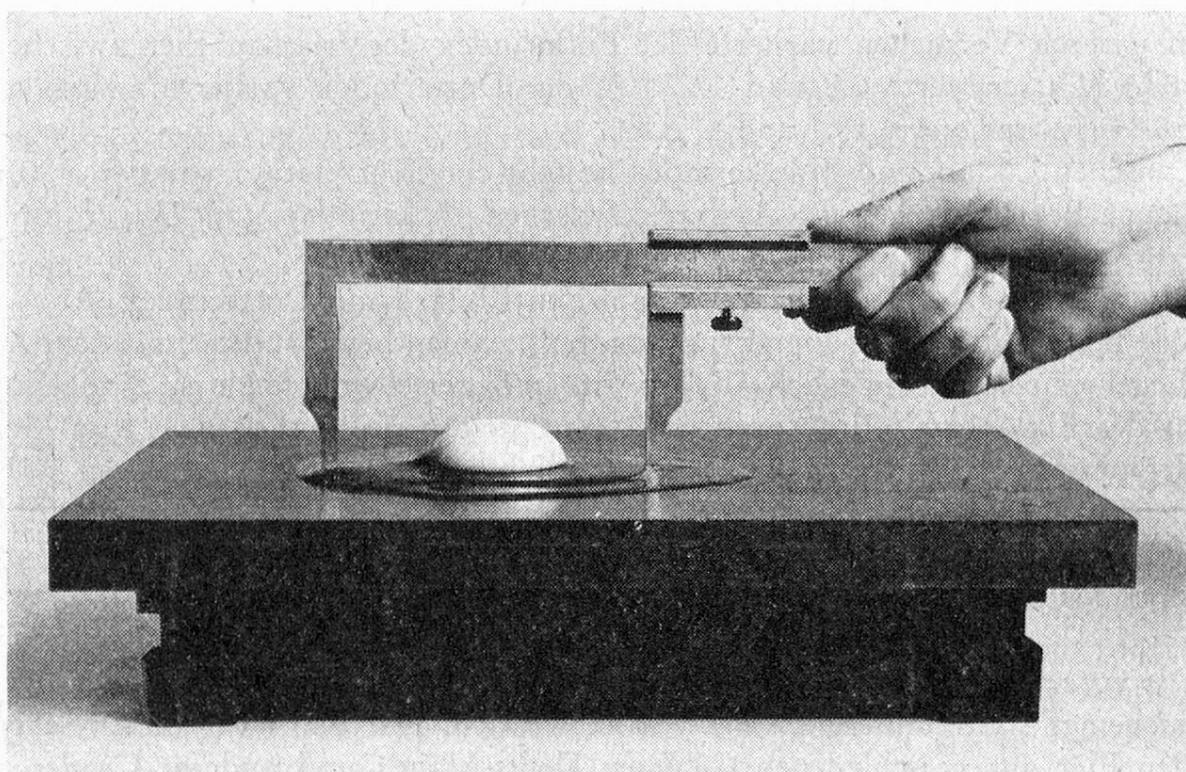


Abbildung 5

Die Bestimmung des Durchmessers vom Eiklar mittels einer Schieblehre

Aus den auf diese Weise ermittelten Meßdaten lassen sich der Eiklarindex und der Dotterindex wie folgt berechnen:

$$\text{Eiklarindex} = \frac{h_E}{d_E} \cdot 100$$

$$\text{Dotterindex} = \frac{h_D}{d_D} \cdot 100$$

wobei:

h = Höhe des steifen Eiklars (E) bzw. Dotters (D) in mm;

d = Durchschnittlicher Durchmesser des Eiklars (E) bzw. Dotters (D) in mm.

Der Eiklarindex stellt die Höhe des Eiklars in Prozent des durchschnittlichen Durchmessers dar, während der Eidotterindex die analoge Beziehung für den Dotter gibt.

Eine andere Methode zur Bewertung des steifen Eiklars beruht auf der Verwendung der sog. *Haugh*-Einheiten. Diese werden mit Hilfe der nachstehend wiedergegebenen Formel aus der Höhe des steifen Eiklars und dem Eigewicht berechnet:

$$\text{Haugh-Einheit} = 100 \log (h_E - 1,7 G^{0,37} + 7,6)$$

wobei:

h = Höhe des steifen Eiklars (E) in mm;

G = Eigewicht in g.

In unseren Versuchen variierte der Eiklarindex der frischen Eier zwischen 5 und 8 % (Extremwerte 0,8 und 12,7 %); der Dotterindex variierte zwischen 30 und 50 % (Extremwerte 18,1 und 57,8 %).

Zwischen Eiklar- und Eidotterindex besteht eine Korrelation von $r = + 0,40^5$. Eine enge Beziehung besteht ebenfalls zwischen Eiklarindex und *Haugh*-Einheiten⁴.

Die Fütterung hat keinen Einfluß auf den Eiklar- und Dotterindex. Auch zur Eigröße besteht keine Abhängigkeit. Dagegen nehmen beide Indices mit dem Alter der Legehennen kontinuierlich ab. Bei ein und derselben Henne sind die Streuungen des Eiklar- und Eidotterindexes sehr gering; sie können aber von Henne zu Henne und von Rasse zu Rasse beträchtlich variieren. Einige Autoren^{7, 13} erwähnen, daß Eier von weißen Leghornhennen eine bessere Eidotter- und Eiklarqualität aufweisen als jene der Rhode Island Red, New Hampshires, Barred Rocks und White Rocks.

Die vorerwähnten Methoden sind in Deutschland zur Herstellung eines Bewertungsschemas für Hühnereier angewendet worden. Auf der Basis dieses Schemas wurden Eier aus verschiedenen Gebieten Deutschlands und anderer Länder miteinander verglichen. Es erscheint wünschenswert, objektive Meßmethoden, wie die beschriebenen, vermehrt anzuwenden um so den Gütewert der Eier sowohl durch Selektion als auch durch Verbesserung der Haltung und Fütterung wirksamer steigern zu können.

Literatur

1 Jensen L. S. et al.: J. Nutr., **65**, 219, 1958.

2 Müller W. J.: Pers. Mitteilung, 1960.

3 Peterson C. F.: Feedstuffs, **32**, 18, 26, 1960.

4 Rauch W.: Celler Jahrbuch, **7**, 222—248, 1958.

5 Rauch W.: Celler Jahrbuch, **8**, 42, 1959.

- 6 Romanoff A. und Romanoff A.: *The Avian Egg*, John Wiley und Sons, Inc., New York 1949.
- 7 Scott H. M.: *Poultry Sci.*, **20**, 472, 1941.
- 8 Svensson S. A.: *Arch. Geflügelkunde*, **21**, 158, 1957.
- 9 Thornton P. A.: *Poultry Sci.*, **39**, 1401—1406, 1960.
- 10 Thornton P. A.: *Poultry Sci.*, **39**, 1072—1076, 1960.
- 11 Tyler C. J.: *Sci. Fd. Agric.*, **12**, 281, 1961.
- 12 Tyler C. und Geake F. H.: *Brit. Poultry Sci.*, **4**, 49—61, 1963.
- 13 Van Wagenen A. et al.: *Agr. Research*, **54**, 767—777, 1937.

M. Roulet, Gutsverwaltung und Landw. Versuchsanstalt Liebefeld-Bern:

Der Gesamtkreatiningehalt von Rindfleisch — ein Qualitätsmerkmal?

1. Einleitung

Der Begriff «Fleischqualität» eignet sich seiner Unschärfe wegen schlecht zur Grundlage wissenschaftlicher Untersuchungen, und die Merkmale, welche ihn aufbauen, entziehen sich zu einem großen Teil dem verifizierenden Experiment und der Meßbarkeit. Dem Analytiker obliegt es, Untersuchungsmethoden auszuarbeiten, die eine objektive Beurteilung der Qualität von rohem Fleisch gestatten. Verschiedene Verfahren sind schon bekannt, z. B. die Bestimmung des Gehaltes an Leim-N¹, an Bindegewebe², an Sulfhydrylgruppen³; aber selbstverständlich vermag keine dieser Methoden das komplexe Problem allein zu lösen.

Als man uns vor einem Jahr die ersten Proben Rindfleisch zur Beurteilung vorlegte, beschlossen wir, zu untersuchen, ob sich die Frage nach der Qualität des Fleisches durch die Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkreatinin beantworten lasse. Auf diese Weise sind bis heute 80 Proben kontrolliert worden.

Wir hatten uns folgendes überlegt: Kreatin gehört zu den charakteristischen N-haltigen Körpern, die sich mit Wasser aus Fleisch extrahieren lassen; führt man es in Kreatinin über, ist es verhältnismäßig leicht zu bestimmen. Eine reichlich mit Bindegewebe durchzogene Fleischprobe wird, bei ungefähr gleich hohem Rohproteingehalt (6,25 N), weniger Kreatin enthalten, als eine kollagen- und elastinarme. Wenn man überdies das Kreatin zu den geschmackgebenden Komponenten des Fleischextraktes rechnen will⁴, so müßte eine solche Probe nicht bloß zäher, sondern auch weniger schmackhaft sein. Andrerseits waren wir uns bewußt, daß die Kreatininbestimmung keine «panacea» sein könne, und daß die hinsichtlich der Leim-N-, Bindegewebe- und Sulfhydrylgruppen-Bestimmung gemachte Einschränkung für sie ebenfalls gelte.

2. Bestimmung des Kreatins

Das Kreatin ist 1835 von *Chevreul* als Bestandteil der Fleischbrühe entdeckt und beschrieben worden. 1847 hat sich *Liebig* eingehend mit der Darstellung von Kreatin aus

Fleisch beschäftigt⁵, und als Kuriosum sei erwähnt, daß er und *Schloßberger* unter anderem Hasen-, Marder-, Fuchs- und sogar Krokodilfleisch in ihre Untersuchungen einbezogen haben.

Heute sind zahlreiche Verfahren zur Bestimmung des Kreatingehaltes von Fleischextrakt, Suppen, Würzen, von Blut und Harn bekannt^{6, 7, 8, 9, 10}. Besondere Aufmerksamkeit schenkten wir zwei Veröffentlichungen, die sich mit der Bestimmung des Kreatins in Muskelgewebe befassen^{11, 12}. Alle diese Methoden basieren auf der *Jaffé*-Reaktion, der Umsetzung des Kreatinins mit Pikrinsäure im alkalischen Milieu. Als Reaktionsprodukt soll Kreatininpikrat entstehen¹³, dessen rote Farbe photometrisch ausgewertet werden kann. Das aus dem Untersuchungsmaterial stammende Kreatin ist vorher durch Erwärmung mit Säure in Kreatinin überzuführen; man erfaßt also Kreatin und eventuell präformiertes Kreatinin.

Unsere Arbeitsweise folgt grundsätzlich den Vorschlägen *v. Fellenberg's*⁶. Verglichen mit Fleischextrakt oder Suppenwürze, liegt Fleisch aber in ungünstiger Form vor, und wir hatten uns zu überlegen, wie es am zweckmäßigsten zur Analyse vorzubereiten sei. Das erschöpfende Ausziehen mit heißem Wasser¹⁴ schien uns zeitraubend zu sein, namentlich wenn man an die Filtrate denkt, die anschließend eingeengt werden müssen. Da wir zur Fettbestimmung in Fleisch die Proben vor der Extraktion stets mit Salzsäure aufschließen, lag es nahe, die weiter nicht mehr benötigten salzsäuren Filtrate zur Kreatininbestimmung heranzuziehen.

Die Behandlung des Fleisches mit Salzsäure und die Bestimmung des Kreatinins gestalten sich wie folgt:

Reagentien und Apparate

- Salzsäure, 4,5 N und 6 N.
- Aluminiumoxid-Säule: 3 g Al_2O_3 nach *Brockmann* werden in ein 8 mm weites Glasrohr eingefüllt. Das Rohr ist unten verjüngt und mit einem Wattebausch verschlossen.
- Kochsalzlösung, 1%ig.
- Pikrinsäure-Lösung, gesättigt.
- Natronlauge, 10%ig.
- Photometer.

Arbeitsweise:

Das Fleisch wird zerschnitten und im Mixer gründlich homogenisiert. 10 g Fleischbrei werden im Becherglas mit 75 ml 4,5 N Salzsäure versetzt, vorsichtig zum Sieden erhitzt und 30 min lang auf kleiner Flamme gekocht. Man verdünnt das Gemisch mit 75 ml heißem Wasser, gießt es in ein vorher gründlich angefeuchtetes Faltenfilter (z. B. S&S 560, \varnothing 15 cm) und wäscht den fetthaltigen Rückstand mit kleinen Portionen heißer 1%iger Kochsalzlösung aus. Das erkaltete Filtrat wird in einen 250 ml fassenden Meßkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke ergänzt.

10 ml Filtrat werden in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit 15 ml Wasser auf und läßt die tiefbraune Lösung unter

schwachem Absaugen durch eine Aluminiumoxid-Säule fließen. 5 ml des hellgelben Filtrates säuert man mit 2 Tropfen 6 N Salzsäure an und dampft in einer Schale auf dem Wasserbad ein. Der Trockenrückstand wird mit 1,5 ml gesättigter Pikrinsäure-Lösung und 1 ml 10%iger Natronlauge versetzt. Man schwenkt um, lässt 5 min lang stehen und verdünnt schließlich mit Wasser auf 50 ml. Nach genau 10 min wird die Extinktion der Lösung gegen eine Natriumpikrat-Lösung gleicher Konzentration gemessen. Wir verwendeten das Filter Hg 546 nm des Photometers «Eppendorf» (Netheler & Hintz, Hamburg). Der Faktor zur Berechnung des Resultates ist durch Eichung mit reinem Kreatinin (z. B. Kreatinin «Merck» zur Kreatininbestimmung im Blut) zu ermitteln.

Das geschilderte Verfahren liefert sehr gut reproduzierbare Ergebnisse: Die Standardabweichung beträgt $s = \pm 0,0021\%$, der Vertrauensbereich eines Mittelwertes aus 2 Bestimmungen $\Delta \bar{x} = \pm 0,0032\%$ Gesamtkreatinin absolut ($P = 95\%$, 12 FG). Zur Vermeidung grober Fehler ist allerdings die gewissenhafte Überprüfung des Eichfaktors unerlässlich, z. B. indem man eine Analysenserie mit Kontrollbestimmungen durchsetzt.

Neben dem Gesamtkreatinin-bestimmten wir jeweils auch den Rohprotein gehalt (6,25 N). Wir erhielten damit eine Bezugsgröße und waren unabhängig von den Schwankungen des Wasser- und Fettgehaltes¹.

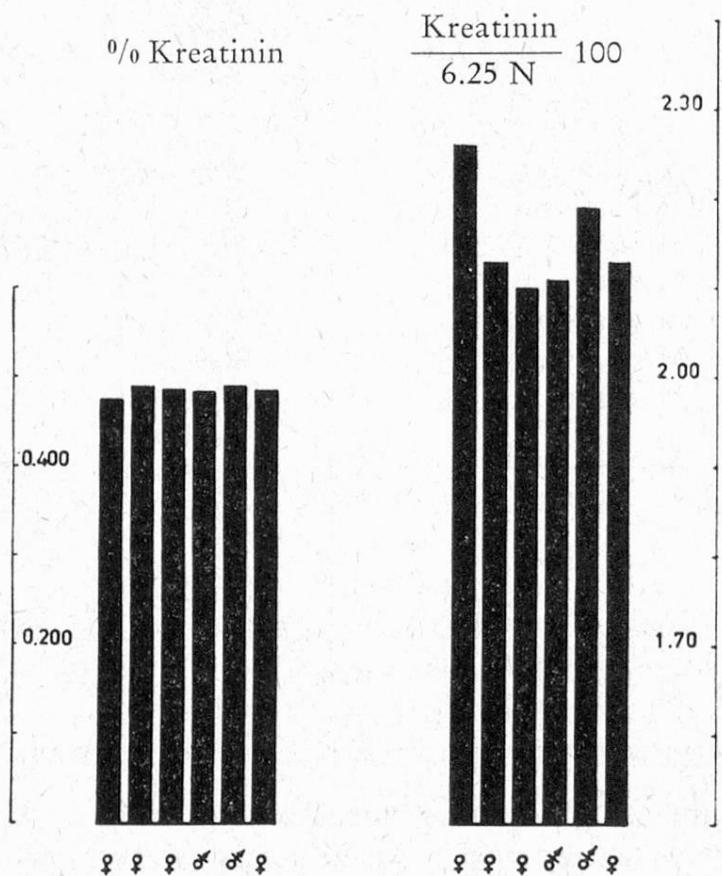


Abbildung 1
M. long. dorsi verschiedener Rinder (♀)
und Ochsen (♂)

3. Ergebnisse

Unsere Untersuchungen beschränkten sich im Anfang auf den Rückenmuskel (*M. longissimus dorsi*) junger Rinder und Ochsen. Das Fleisch erwies sich als sehr ausgeglichen, so daß die gefundenen Kreatiningehalte innerhalb enger Grenzen liegen. Die Resultate einiger Bestimmungen sind in Abbildung 1 graphisch dargestellt, stellvertretend für eine Reihe anderer.

Es blieb aber unser Ziel, die vermutete Beziehung zwischen dem Gehalt an Gesamtkreatinin und der Qualität nachweisen zu können. So besorgten wir uns schließlich Proben anderer Muskeln, die sich deutlich voneinander unterscheiden. Wir verließen uns hierin auf die Erfahrung des Metzgers, der die in Frage kommenden Stücke wie folgt charakterisiert:

Unterspälte (*M. glutaeobiceps*) und Abgedeckter Rücken (*M. trapezius*) = zäh und trocken; Schulterfilet (*M. supra spinam*) = mittelmäßig zart; Rundes Stück aus Eckstück (*M. pectineus*), Rückenmuskel (*M. long. dorsi*) und Filetspitz (*M. psoas maior*) = zart bis sehr zart.

Tabelle 1
Rohprotein- und Gesamtkreatinin-Gehalt einiger Muskeln

Tier	Muskel	Rohprotein (6,25 N) %	Gesamtkreatinin absolut %	Gesamtkreatinin in % des Rohproteins
Rind	<i>M. long. dorsi</i>	21,0	0,474	2,26
Rind	<i>M. trapezius</i>	21,5	0,396	1,84
Rind	<i>M. supra spinam</i>	19,6	0,386	1,97
Rind	<i>M. pectineus</i>	21,2	0,444	2,09
Rind	<i>M. glutaeobiceps</i>	21,5	0,464	2,16
Rind	<i>M. psoas maior</i>	21,6	0,479	2,22
Rind	<i>M. plantaris</i>	21,2	0,320	1,51
Kuh	<i>M. long. dorsi</i>	21,8	0,478	2,19
Kuh	<i>M. trapezius</i>	21,6	0,428	1,98
Stier	«Lempen»	21,0	0,395	1,88
Ochse	<i>M. long. dorsi</i>	22,2	0,488	2,20
Ochse	<i>M. long. dorsi</i>	22,8	0,482	2,11
Ochse	<i>M. long. dorsi</i>	22,2	0,517	2,33

Unser Analysenmaterial stammte von Rindern, Kühen, Stieren und Ochsen. Die ermittelten Werte bewegen sich im allgemeinen zwischen 0,4 % und 0,5 % Gesamtkreatinin. Wenn man die in Tabelle 1 zusammengefaßten ausgewählten Daten durchsieht, so wird man zwanglos zwei Gruppen unterscheiden können: die an Bindegewebe armen Muskeln (*Longissimus dorsi*, *Psoas maior*, *Pectineus*) heben

sich durch ihren höheren Kreatiningehalt deutlich von den elastin- und kollagenreicherem (Trapezius, Supra spinam, Plantaris, «Lempen»*) ab. Einzig der M. glutaeobiceps will nicht in das Schema des Metzgers passen.

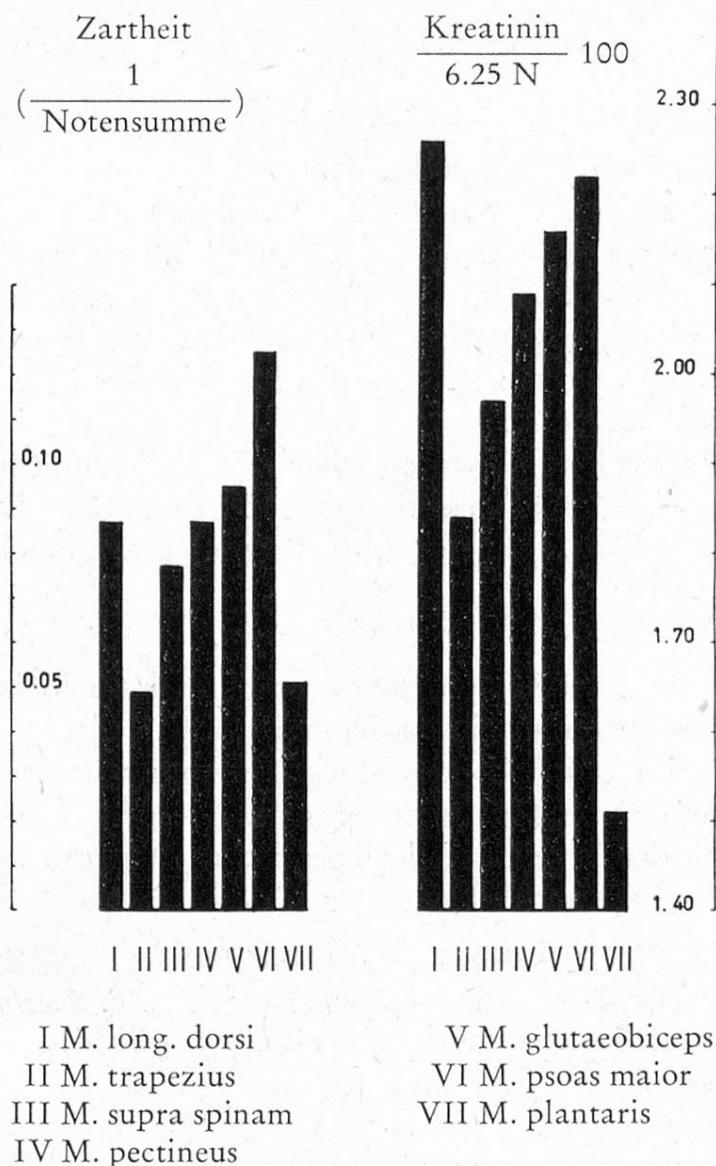


Abbildung 2

Eine Reihe von Proben schickten wir nach Spiez an die Metzgerei-Fachschule (Direktor: *F. Specht*), um sie subjektiv beurteilen zu lassen: Fachleute präparierten das Fleisch küchengerecht, prüften hernach seine Zartheit und Schmackhaftigkeit, und jeder Examinator drückte seinen Befund mit einer Note aus (von 1 = sehr gut bis 4 = schlecht). Im Falle der Prüfung einiger Rindermuskeln stimmten die Ergebnisse der Degustation recht gut mit den Daten der chemischen Untersuchung überein. Wir haben die Noten, mit welchen die Zartheit der Muskeln taxiert

* «Lempen» umfaßt die Muskeln Obliquus abdominis internus und externus und den Transversus abdominis.

worden war, summiert und die Kehrwerte der Notensummen mit dem entsprechenden Verhältnis Kreatinin/Rohprotein verglichen (Abbildung 2): das gleichartige Ansteigen der Treppenkurven nach rechts muß auffallen; ferner zeichnen sich der Trapezius und der sehnenreiche Plantaris (Schenkelmuskulatur!) sowohl durch die schlechte Bewertung, als auch durch den geringen Anteil des Kreatinins am Rohprotein aus.

Eine derartige Übereinstimmung ließ sich allerdings nicht in jedem Falle beobachten. Das hat uns nicht überrascht, denn wir durften kaum erwarten, lediglich durch die Bestimmung des Kreatinins alles erfassen zu können, was bei der Degustation empfunden wird und schließlich zur Bildung des Urteils führt. Vielleicht ist beispielsweise nicht allein die Menge, sondern ebenso die Beschaffenheit des Bindegewebes bedeutungsvoll. Es mag auch sein, daß man Muskelfleisch mit höherem Fettgehalt als besonders zart empfindet, wie dies Braus¹⁵ hinsichtlich des Filets (M. psoas maior) vermutet.

Wenn man umfassendere Aussagen über eine Fleischprobe machen wollte, so müßte jedenfalls die Kreatininbestimmung durch andere Untersuchungen ergänzt werden (histologische Untersuchung, Bestimmung des Gehaltes an Bindegewebe, an Fett).

4. Schlußfolgerung

Je mehr Bindegewebe eine Fleischprobe enthält, desto kleiner wird das Verhältnis Gesamtkreatinin/Rohprotein zahlenmäßig. Mit Hilfe der Kreatininbestimmung läßt sich also die «Reinheit» des Muskelgewebes prüfen; der Gehalt an Gesamtkreatinin ist demnach ein Qualitätsmerkmal.

Die Verknüpfung der Ergebnisse der chemischen Analyse mit den subjektiven Befunden ist uns nicht in jedem Falle gelungen.

Wir danken Herrn Dr. H. Schneeberger (Liebefeld-Bern) herzlich für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit. Desgleichen sind wir Herrn Dir. F. Specht (Spiez) und seinen Mitarbeitern für ihre Mithilfe (Degustationen) zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 Lindner A. F., Patschky A.: ZUL **90**, 345 (1950).
- 2 Grau R., Hamm R.: ZUL **93**, 201 (1951).
- 3 Flesh P., Kun E.: Proc. Soc. exp. Biol. **74**, 249 (1950).
- 4 Legahn A.: Physiol. Chemie, Bd. I, Berlin & Leipzig 1916, S. 34/36.
- 5 v. Liebig J.: Ann. LXII, 282 (1847).
- 6 v. Fellenberg Th.: diese Mitt. **30**, 220 (1939).
- 7 Hadorn H.: diese Mitt. **37**, 342 (1946).
- 8 Acker L., Diemar W., Pfeil D., Schiffner G.: Z. anal. Chem. **148**, 10 (1955/56).
- 9 Hadorn H. J., Kok H. A.: diese Mitt. **53**, 1 (1962).
- 10 Folin O.: Z. physiol. Chem. **41**, 223 (1904).
- 11 Riesser O.: Z. physiol. Chem. **120**, 189 (1922).
- 12 Bendall J. R.: J. Soc. Chem. Ind. **65**, 226 (1946).
- 13 Mohler H., Helberg E.: ZUL **68**, 254 (1934).
- 14 Riesser O.: Z. physiol. Chem. **86**, 415 (1913).
- 15 Braus H.: Anatomie d. Menschen, Bd. I, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 467.

Diskussion

Prof. Bergner: Wir haben ähnliche Beobachtungen mit Kalb- und Geflügelfleisch gemacht. Der Kreatiningehalt des Fleisches scheint bei verschiedenen Tierarten sehr ähnlich zu sein. In pflanzlichem Material liegt dagegen kein Kreatinin vor.

M. Roulet: Es bestehen Unterschiede im Kreatiningehalt zwischen der quergestreiften und der glatten Muskulatur, ebenso zwischen weißer und roter Muskulatur (letztere ist ärmer an Gesamtkreatinin).

Prof. Bucci: Man sollte Kreatin und Kreatinin bestimmen.

M. Roulet: Die Bestimmung von Kreatinin zur Aufdeckung von Fälschungen ist eine Frage für sich. Sie ist evtl. von Bedeutung für die Beurteilung von Fleischwaren und Würsten.

Prof. Mohler: Der Kreatiningehalt der Muskeln steht in Beziehung zur geleisteten Arbeit.

M. Roulet: Diese Frage wurde uns nicht gestellt.

Prof. Bergner: Es ist schwierig, die richtige Bezugsgröße für den Kreatiningehalt zu finden (Gesamtprotein, verdauliches Protein?).

M. Roulet: Eventuell sollte man als Bezugsgröße den Leimstickstoff bestimmen.

Dr. Baumgartner: Für die Qualität des Fleisches spielt auch das Alter der Tiere und die Lagerungszeit eine Rolle.

M. Roulet: Es ist möglich, daß ein bezüglich seines Kreatiningehaltes unbefriedigendes Fleisch durch Behandlung und Lagerung verbessert werden kann.

A. Ramuz, Laboratoire Cantonal, Lausanne

Le contrôle de la radio-activité des denrées alimentaires en Amérique

Parmi la multiplicité des problèmes nouveaux qui, chaque jour, se posent aux chimistes analystes, dans le domaine du contrôle des denrées alimentaires, il en est un qui revêt, à l'heure actuelle une importance toute particulière: celui de l'introduction naturelle ou fortuite d'éléments étrangers dans les produits naturels ou manufacturés. Je pense tout particulièrement aux additifs chimiques, aux pesticides et aux radio-éléments. C'est de ces derniers que je vous entretiendrai quelques instants.

Il y a un an, j'ai eu le privilège de participer à Cincinnati aux USA à un cours international de perfectionnement consacré aux enquêtes sur les radioéléments dans les denrées alimentaires.

Sans insister sur les divers modes d'introduction des radioéléments dans la chaîne alimentaire, rappelons qu'il existe deux sources principales de pollution: l'une qui, espérons-le, grâce aux accords internationaux qui se dessinent, tendra à diminuer, la contamination générale due aux retombées radioactives conséquence des explosions aériennes expérimentales, l'autre qui, quoique plus limitée dans l'espace, tendra à s'accroître provoquée par l'emploi toujours plus grand de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques, notamment dans les réacteurs de puissance.

Or, l'absorption par l'homme de radioéléments s'effectue avant tout par le canal de la chaîne alimentaire. En effet les calculs et dosages effectués en Amérique prouvent que l'introduction du strontium-90 par exemple, est approximativement la suivante:

Air	5 %	Produits laitiers	11 %
Eau	5 %	Légumes	22 %
Denrées	90 %	Viande, poissons, œufs	5 %
<i>Parmi lesquelles</i>		Céréales	9 %
Lait	39 %	Autres denrées	4 %

Or, il est de fait que l'introduction lente de radioéléments dans l'organisme constitue un grave danger pour l'avenir de l'humanité, danger que nous ne saurons négliger ou traiter à la légère.

Ainsi sont définis deux buts à atteindre. Tout d'abord, fixer pour toutes les denrées, les doses maxima admissibles pour un ensemble de population, notamment pour les enfants, puis exercer une surveillance des denrées quant à leur teneur en radioéléments importants dans le métabolisme, principalement Strontium-90, Iode-131, Césium-137.

Les Américains se sont particulièrement attachés à ce travail. Avant de vous parler de l'organisation américaine du contrôle des radioéléments, je vous dirai rapidement quelques mots de l'équipement des laboratoires.

Ce qui frappe de prime abord dans les laboratoires américains c'est la richesse de leur équipement. Chacun des grands laboratoires chargé du contrôle de la radioactivité dispose de tous les types de compteurs connus, compteurs proportionnels, *Geiger* classiques anti-coïncidence bas back-ground, flow-compter, spectromètres gamma multi-canaux, donnant aux nombreux physiciens et radio-chimistes employés exclusivement à ces analyses des possibilités très larges tant dans le secteur recherche que dans le secteur contrôle.

Quant aux méthodes de travail proprement dites, elles sont marquées par une spécialisation très poussée et une délimitation précise des tâches du personnel technique et même auxiliaire.

Mais c'est surtout dans le domaine de l'organisation et de la réalisation de la surveillance que l'avance des Américains est marquée. Disons d'emblée que les moyens matériels à disposition sont considérables. C'est ainsi que le «National Advisory Committee on Radiation», dans un rapport au Ministère de la Santé publique a demandé pour l'année fiscale 1962-1963 un budget de 25 millions de dollars montant qui devrait atteindre en 1970, 100 millions de dollars par an.

Les buts principaux de la surveillance des denrées sont les suivants:

a) permettre une estimation des rapports entre des taux de radioéléments dans les denrées et les taux dans la population.

b) prévoir les moyens nécessaires pour tenter d'abaisser ces taux dans la population.

c) réunir des informations de base pour l'établissement de programmes de prélèvements et l'interprétation des résultats obtenus.

d) permettre l'utilisation des résultats obtenus sur l'animal pour l'estimation des dangers que présente l'introduction de radioéléments dans l'organisme humain.

Plusieurs types de surveillances peuvent être envisagés pour répondre à ces diverses questions. Ce sont les surveillances générale, spéciale, locale et d'urgence.

La surveillance générale a pour objet d'estimer la teneur en radioéléments de l'alimentation de la population en général. Elle tient compte des apports à l'alimentation moyenne d'un radioélément donné qui peut provenir aussi bien d'essais nucléaires que du fonctionnement d'installations nucléaires, éventuellement d'une radioactivité naturelle.

La difficulté majeure de ces recherches repose avant tout sur l'échantillonage. Un échantillonage d'un grand nombre de denrées est généralement prohibitif à l'échelon national. Aussi, importe-t-il de choisir un témoin et, un des meilleurs témoins est le lait. Le programme américain primitif comportait, avant tout, l'étude du lait cru à la production. Le réseau de prélèvement était organisé de manière à ce que chaque point représente l'apport de mille vaches environ. Mais, en 1960, le Service de la Santé publique a institué un réseau de prélèvement plus vaste portant plus directement sur le lait consommé par la population. Dans ce but, un point d'échantillonage au moins fut choisi par Etat, ce point coïncidant avec les usines de traitement (pasteurisation et mise en bouteilles). Ce réseau englobe 60 villes de manière à ce que les zones de production et les consommateurs soient bien représentés. Sur les échantillons mensuels recueillis sont déterminés le strontium-90, l'iode-131, le césum-137, le calcium stable.

D'autres part, dans le cadre de cette surveillance générale, les Américains ont mis sur pied des études particulières relatives à certaines zones ou à certains groupes de population donnés.

C'est ainsi qu'a commencé en 1961 un programme d'échantillonage des aliments consommés dans des institutions. Ce programme a pour objectif de déterminer les quantités totales de strontium-90 et radium-226 contenus dans l'alimentation des enfants. L'échantillonage de l'alimentation totale est effectué dans des institutions recevant des enfants de 6 à 16 ans dans les 8 villes suivantes: New-York, Chicago, Atlanta, St-Louis, Dallas, Denver, Settle et Los Angeles. Chaque mois, dans chacune de ces institutions, un échantillon composite unique est recueilli se composant de la ration totale équivalant à trois repas par jour, ainsi que des collations servies à un enfant pendant 7 jours consécutifs. Ces échantillons composites sont préparés par l'institution qui collabore au programme et expédiés congelés au laboratoire.

Cependant, il est certain que pour identifier les denrées alimentaires qui contribuent à la radioactivité du régime alimentaire, il est indispensable d'analyser individuellement les composants de ce régime. Les groupes typiques sont les suivants: lait et produits laitiers, céréales, viandes, poissons, légumes à racine et légumes verts, légumes secs, fruits et boissons. Dans ce but, la Commission de l'énergie atomique des Etats-Unis a organisé une étude portant sur trois villes. Le principal objectif de cette enquête est de déterminer les quantités moyennes de strontium-90,

de radium-226 et de calcium stable ingérés par la population de trois zones urbaines en fonction du temps et d'identifier les produits qui introduisent les quantités majeures de strontium et radium dans l'alimentation. L'échantillonage porte sur 19 catégories des denrées prélevées à New-York, Chicago, San-Francisco. Chaque ville est soumise à un échantillonage trimestriel simultané prélevé généralement dans les super-marchés. Les aliments sont, avant analyse, préparés comme pour la cuisson, les déchets habituels étant éliminés, puis calcinés à 500°. Cette enquête exige 275 analyses par an pour le strontium et le calcium.

Ces quelques exemples, pris parmi les plus importants, nous montrent l'ampleur de ces enquêtes générales aux USA. Il est évident que leur organisation dans notre pays, par exemple, ne se justifierait que dans le cas où les essais aériens d'armes expérimentales devraient reprendre. Normalement, une surveillance généralisée du lait et des produits laitiers, des légumes verts nous semble suffisante pour donner une base valable d'appréciation de la pollution des denrées les plus importantes.

A côté de cette surveillance générale, existe la surveillance spéciale destinée particulièrement à fournir des renseignements permettant de prédire les taux futurs de la radioactivité ainsi qu'une base d'estimation pour certaines concentrations maxima admissibles pour certains groupes peu nombreux vivant dans des régions déterminées. Il peut s'agir par exemple de régions où les retombées ont atteint une intensité exceptionnelle, ou de régions où la radioactivité naturelle est particulièrement élevée.

Ainsi, aux USA a été instaurée une enquête spéciale sur les produits de fission contenus dans les céréales, notamment maïs, blé, orge, avoine, sorgho, soja. Une autre étude importante est celle des centres de production laitière, dans le but de déterminer les différents facteurs pouvant intervenir sur la concentration du lait en radioéléments, facteurs climatologiques ou alimentaires du bétail. Le but essentiel de ces recherches est de déterminer s'il est possible de modifier dans un sens favorable la teneur en radioéléments du lait grâce à l'introduction de nouvelles pratiques dans l'industrie laitière.

Si l'intérêt de ces surveillances générale et spéciale peut être appelé à diminuer dans le temps en cas d'interdiction des essais expérimentaux définitive, celui de la surveillance locale prendra certainement une importance de plus en plus grande par suite du développement toujours accru des installations nucléaires. Le but essentiel de la surveillance locale est de s'assurer que les taux maxima de radioéléments fixés par les autorités compétentes pour l'air, l'eau et les denrées ne sont pas dépassés dans le voisinage plus ou moins proche, selon les conditions locales, de réacteurs ou d'installations nucléaires diverses.

Les Américains ont organisé des surveillances très serrées autour des installations dont les plus importantes sont Oak Ridge, Savannah, Hanford. Signalons que ces recherches peuvent porter sur un nombre important de radioéléments parmi lesquels nous citerons particulièrement le ruthénium-106, le césum-137, l'iode-131, le strontium-90, le baryum-140, le cobalt-60, le zinc-95, le tellure-132, les cerium-141 et 144.

Dans le cas de ces enquêtes locales, il ne peut être question, comme dans celui d'une enquête générale ou spéciale de fixer à priori un plan général de prélèvements. Les conditions climatériques et géographiques locales, le type de l'installation et son importance seront des facteurs déterminants dans le choix des points de prélèvement et des éléments à rechercher.

Quant au dernier type de surveillance, la surveillance d'urgence elle intervientra lorsque des émissions accidentelles de substances radioactives risquent d'entraîner une contamination des denrées, de l'air ou de l'eau. Elle est destinée à définir la région éventuellement contaminée, l'importance de la contamination afin de réglementer, si nécessaire, la consommation.

L'exemple typique de cette surveillance n'est pas américain mais anglais puisque cette surveillance fut organisée d'urgence à la suite de l'explosion de la pile à uranium naturel de Windscale, le 7 octobre 1957. A la suite de cet accident, les quantités de radioéléments libérées purent être estimées à:

Iode-131	20 000 curies
Tellure-132	12 000 curies
Cesium-137	600 curies
Strontium-89	80 curies
Strontium-90	2 curies

Le lendemain de l'explosion, la teneur du lait en Iode-131 avait passé de 0,005 à 0,78 microcuries par litre. La consommation de lait fut interdite dans une région de 518 km² jusqu'au 4 novembre soit 6 semaines après l'explosion. Un million de litres de lait dont la teneur en iodé dépassait le maximum fixé par le Service de santé publique à 0,1 microcurie par litre furent éliminés.

Ces quelques exemples nécessairement schématiques de la surveillance de la radioactivité des denrées nous montrent l'importance de ce problème. Ils ouvrent un champ nouveau et passionnant aux chimistes analystes chargés du contrôle des denrées alimentaires, dont le but doit être d'assurer, en tout temps, à la population, une alimentation saine et sans danger.

Diskussion

Prof. Schürch erkundigt sich nach den Möglichkeiten zur Dekontaminierung der Milch.

A. Ramuz: 95 % des Sr⁹⁰ können mit Hilfe von Ionenaustauschern aus der Milch entfernt werden, ohne daß andere Veränderungen eintreten.

Um 11.15 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Eine Rundfahrt auf dem Bodensee mit Mittagessen bot den Teilnehmern Gelegenheit zum Genuss der lieblichen Landschaft und zur persönlichen Aussprache mit den Kollegen. Die Tagung darf in jeder Hinsicht als gelungen bezeichnet werden, wofür wir unserem Kollegen *Dr. M. Henzi* und seinen Mitarbeitern unseren herzlichen Dank aussprechen.

Der Sekretär:
A. Schürch